

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4846952号
(P4846952)

(45) 発行日 平成23年12月28日(2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日(2011.10.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 133/14 (2006.01) C O 9 J 133/14

C O 9 J 179/02 (2006.01) C O 9 J 179/02

C O 9 J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06

請求項の数 16 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2001-546833 (P2001-546833)	(73) 特許権者	594055158
(86) (22) 出願日	平成12年12月15日 (2000.12.15)		イーストマン ケミカル カンパニー
(65) 公表番号	特表2003-518152 (P2003-518152A)		アメリカ合衆国 3 7 6 6 0 テネシー州
(43) 公表日	平成15年6月3日 (2003.6.3)		キングスポート ウイルコックス ドラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/033847		イブ サウス 2 0 0
(87) 国際公開番号	W02001/046332	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成13年6月28日 (2001.6.28)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成19年12月7日 (2007.12.7)	(74) 代理人	100092624
(31) 優先権主張番号	09/467, 071		弁理士 鶴田 準一
(32) 優先日	平成11年12月20日 (1999.12.20)	(74) 代理人	100105706
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 竹内 浩二
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ (アルキレンイミン) を含む安定な水性ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 0 . 5 ~ 3 0 重量 % の、式 (I) :

$$R^1-CH=C(R^2)C(O)-X^1-X^2-X^3-C(O)-CH_2-C(O)-R^3 \quad (I)$$

[式中、 R^1 は水素又はハロゲンであり、 R^2 は、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 R^3 は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 X^1 及び X^3 は、独立に、O、S 又は式 - N (R) - (式中、R は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である) の基であり、そして X^2 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン基又は $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基であり、そして前記アルキル及びアルキレン基は直鎖又は分岐鎖基であってよい] のアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーと、9 9 . 5 ~ 7 0 重量 % の他のビニルモノマーとの重合によって得られる、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、アセトアセトキシポリマーの乾燥重量基準で 0 . 5 ~ 2 5 重量 % のポリ (アルキレンイミン) 及び少なくとも 1 7 . 5 の親水親油バランス (H L B) を有する非イオン性界面活性剤を含む、成分 (a) 及び (b) の総重量基準で、2 ~ 5 0 重量 % の、0 より高い T g を有する安定な水性ポリマー組成物並びに

(b) 乾燥樹脂重量基準で 5 ~ 6 5 重量 % の、2 0 又はそれ以下の T g を有し、ポリエステルアミド、アルキド、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、側鎖アリル基を有するポリマー、スチレン - ブタジエンポリマー、酢酸ビニル - エチレンコポリマー及びこれらの混合物からなる群から選択される非アセトアセトキシ官能性ポリマー

の混合物を含んでなる接着組成物。

【請求項 2】

非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) が - 20 ~ 20 の Tg を有する請求項 1 に記載の接着組成物。

【請求項 3】

非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) が 0 より低い Tg を有する請求項 1 に記載の接着組成物。

【請求項 4】

非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) が - 20 より低い Tg を有する請求項 3 に記載の接着組成物。

【請求項 5】

安定な水性ポリマー組成物 (a) 及び非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) の一緒にした重量基準で、2 ~ 50 % の安定な水性ポリマー組成物 (a) からなる請求項 1 に記載の接着組成物。

【請求項 6】

水性ポリマー組成物 (a) のアセトアセトキシ型官能性ポリマーが 0.5 ~ 30 重量 % のアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーと 99.5 ~ 70 重量 % の他のビニルモノマーとの反応生成物を含んでなる請求項 1 に記載の接着組成物。

【請求項 7】

アセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーが、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシ(メチル)エチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、アセト酢酸アリル、アセトアセトアミドエチル(メタ)アクリレート及びアセトアセトキシブチルアクリレートからなる群から選択される請求項 1 に記載の接着組成物。

【請求項 8】

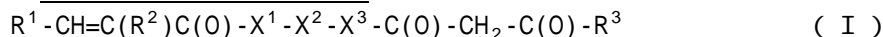
ポリ(アルキレンイミン)がポリエチレンイミンを含む請求項 1 に記載の接着組成物。

【請求項 9】

非アセトアセトキシ官能性ポリマーがアクリル又はビニルアクリルポリマーである請求項 1 に記載の接着組成物。

【請求項 10】

接着組成物を第一支持体の表面に適用し、そしてこの第一支持体の表面を第二支持体に対してプレスすることからなる、第一支持体の第二支持体への積層方法であって、接着組成物が (a) 0.5 ~ 30 重量 % の、式 (I) :



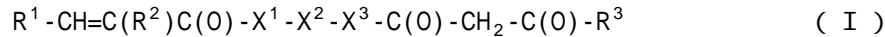
[式中、R¹は水素又はハロゲンであり、R²は、水素、ハロゲン、C₁ ~ C₆アルキルチオ基又はC₁ ~ C₆アルキル基であり、R³は、C₁ ~ C₆アルキル基であり、X¹及びX³は、独立に、O、S又は式 - N(R) - (式中、R はC₁ ~ C₆アルキル基である)の基であり、そしてX²は、C₁ ~ C₁₂アルキレン基又はC₃ ~ C₁₂シクロアルキレン基であり、そして前記アルキル及びアルキレン基は直鎖又は分岐鎖基であってよい]のアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーと、99.5 ~ 70 重量 % の他のビニルモノマーとの重合によって得られる、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、アセトアセトキシポリマーの乾燥重量基準で0.5 ~ 25 重量 % のポリ(アルキレンイミン)及び少なくとも17.5の親水親油バランス(HLB)を有する非イオン性界面活性剤を含む、成分(a)及び(b)の総重量基準で、2 ~ 50 重量 % の、0 より高いTgを有する安定な水性ポリマー組成物並びに(b)乾燥樹脂重量基準で5 ~ 65 重量 % の、20 以下のTgを有し、ポリエステルアミド、アルキド、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、側鎖アリル基を有するポリマー、スチレン-ブタジエンポリマー、酢酸ビニル-エチレンコポリマー及びこれらの混合物からなる群から選択される非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含む方法。

【請求項 11】

第一支持体及び第二支持体がポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルからなる群から選択される請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

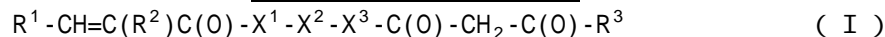
第一支持体及び第二支持体を、開口を有する二本ロールニップに通してプレスし、接着組成物を、ニップ開口で第一支持体及び／又は第二支持体の方に注入することを含んでなる第一支持体及び第二支持体の積層方法であって、接着組成物が (a) 0.5 ~ 30 重量 % の、式 (I) :



[式中、 R^1 は水素又はハロゲンであり、 R^2 は、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 R^3 は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 X^1 及び X^3 は、独立に、O、S又は式 - N(R) - (式中、R は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である)の基であり、そして X^2 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン基又は $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基であり、そして前記アルキル及びアルキレン基は直鎖又は分岐鎖基であってよい]のアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーと、99.5 ~ 70 重量 % の他のビニルモノマーとの重合によって得られる、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、アセトアセトキシポリマーの乾燥重量基準で 0.5 ~ 25 重量 % のポリ(アルキレンイミン)及び少なくとも 17.5 の親水親油バランス(HLB)を有する非イオン性界面活性剤を含み、成分(a)及び(b)の総重量基準で、2 ~ 50 重量 % の、0 より高いTgを有する安定な水性ポリマー組成物並びに(b)乾燥樹脂重量基準で 5 ~ 65 重量 % の、20 以下のTgを有し、ポリエステルアミド、アルキド、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、側鎖アリル基を有するポリマー、スチレン-ブタジエンポリマー、酢酸ビニル-エチレンコポリマー及びこれらの混合物からなる群から選択される非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる方法。

【請求項 13】

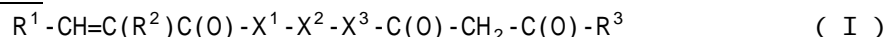
接着組成物を第一支持体の表面に適用し、そして第一支持体のこの表面を第二支持体に対してプレスすることを含んでなる、第一支持体の第二支持体への改良された積層方法であって、接着組成物が (a) 0.5 ~ 30 重量 % の、式 (I) :



[式中、 R^1 は水素又はハロゲンであり、 R^2 は、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 R^3 は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 X^1 及び X^3 は、独立に、O、S又は式 - N(R) - (式中、R は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である)の基であり、そして X^2 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン基又は $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基であり、そして前記アルキル及びアルキレン基は直鎖又は分岐鎖基であってよい]のアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーと、99.5 ~ 70 重量 % の他のビニルモノマーとの重合によって得られる、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、アセトアセトキシポリマーの乾燥重量基準で 0.5 ~ 25 重量 % のポリ(アルキレンイミン)及び少なくとも 17.5 の親水親油バランス(HLB)を有する非イオン性界面活性剤からなる、成分(a)及び(b)の総重量基準で、2 ~ 50 重量 % の、0 より高いTgを有する安定な水性ポリマー組成物並びに(b)乾燥樹脂重量基準で 5 ~ 65 重量 % の、20 以下のTgを有し、ポリエステルアミド、アルキド、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、側鎖アリル基を有するポリマー、スチレン-ブタジエンポリマー、酢酸ビニル-エチレンコポリマー及びこれらの混合物からなる群から選択される非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる改良方法。

【請求項 14】

接着組成物を支持体の表面に適用することを含んでなる、その少なくとも 1 個の表面上に感圧接着剤の被覆を有する支持体の製造方法であって、接着組成物が (a) 0.5 ~ 30 重量 % の、式 (I) :



[式中、 R^1 は水素又はハロゲンであり、 R^2 は、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 R^3 は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 X^1 及び X^3 は、

独立に、O、S又は式 - N(R) - (式中、R はC₁ ~ C₆アルキル基である)の基であり、そしてX²は、C₁ ~ C₁₂アルキレン基又はC₃ ~ C₁₂シクロアルキレン基であり、そして前記アルキル及びアルキレン基は直鎖又は分岐鎖基であってよい]のアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーと、99.5 ~ 70重量%の他のビニルモノマーとの重合によって得られる、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、アセトアセトキシポリマーの乾燥重量基準で0.5 ~ 25重量%のポリ(アルキレンイミン)及び少なくとも17.5の親水親油バランス(HLB)を有する非イオン性界面活性剤を含む、成分(a)及び(b)の総重量基準で、2 ~ 50重量%の、0より高いTgを有する安定な水性ポリマー組成物並びに(b)乾燥樹脂重量基準で5 ~ 65重量%の、0以下のTgを有し、ポリエステルアミド、アルキド、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、側鎖アリル基を有するポリマー、スチレン-ブタジエンポリマー、酢酸ビニル-エチレンコポリマー及びこれらの混合物からなる群から選択される非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる方法。

10

【請求項15】

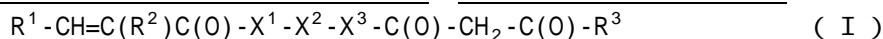
支持体がポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルからなる群から選択される請求項14に記載の方法。

【請求項16】

ポリエステルアミド、アルキド、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、側鎖アリル基を有するポリマー、スチレン-ブタジエンポリマー、酢酸ビニル-エチレンコポリマー及びこれらの混合物からなる群から選択される非アセトアセトキシ官能性ポリマー(成分(b))を含む接着組成物に、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、アセトアセトキシポリマーの乾燥重量基準で0.5 ~ 25重量%のポリ(アルキレンイミン)及び少なくとも17.5の親水親油バランス(HLB)を有する非イオン性界面活性剤を含む、成分(a)及び(b)の総重量基準で、2 ~ 50重量%の、0より高いTgを有する安定な水性ポリマー組成物(成分(a))を添加することを含んでなり、前記接着組成物が感圧性接着組成物又は積層型接着組成物であり、そして

20

前記アセトアセトキシ型官能性ポリマーが0.5 ~ 30重量%の、式(I)：



[式中、R¹は水素又はハロゲンであり、R²は、水素、ハロゲン、C₁ ~ C₆アルキルチオ基又はC₁ ~ C₆アルキル基であり、R³は、C₁ ~ C₆アルキル基であり、X¹及びX³は、独立に、O、S又は式 - N(R) - (式中、R はC₁ ~ C₆アルキル基である)の基であり、そしてX²は、C₁ ~ C₁₂アルキレン基又はC₃ ~ C₁₂シクロアルキレン基であり、そして前記アルキル及びアルキレン基は直鎖又は分岐鎖基であってよい]のアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーと、99.5 ~ 70重量%の他のビニルモノマーとの重合によって得られるものである接着組成物の剪断及び/又は凝集の改良方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明はエマルジョン化学の分野に属する。特に、本発明は種々の接着剤配合物に有用な安定な水性ポリマー組成物に関する。

40

【0002】

発明の背景

ますます増加する数の工業に於いて、溶媒費用並びに溶媒蒸気を制御するのに含まれるコスト及び危険のために、水以外の溶媒の使用はますます望ましくなくなっている。例えば、以前は有機溶媒で配合されていた、ペイント、インキ、シーラント及び感圧接着剤又は積層用接着剤のような接着剤は、現在は水性組成物として配合されている。これによって、溶媒性組成物中に一般的に見出される揮発性有機化合物(VOC)への潜在的に有害な曝露が減少する。有機溶媒性組成物から水性組成物への移動によって、健康及び安全上の利点をもたらされるが、1個又はそれ以上の物理的特性の低下が、しばしば、溶媒性ポリマー

50

系を水性ラテックス又は熱溶融物で置き換えることによりもたらされる。従って、水性被覆組成物は、溶媒性組成物から期待される性能規格に適合するか又はそれを越えなくてはならない。このような性能規格に適合するか又はそれを越える必要性は、接着剤のような水性被覆組成物中に使用される水性ポリマー組成物の特徴及び特性にプレミアムを付ける。

【0003】

特別の被覆組成物に所望の特性を与え、達成するために、種々の官能基を有する水性ポリマーが使用されてきた。例えば、被覆組成物は良好なフィルム形成、印刷及び耐粘着並びに接着及び引張特性を示さなくてはならない。アセトアセトキシ官能基及びエナミン官能基を有するポリマーは、このような特性を有する水性ポリマーの一例を表し、異なった官能基を有してよく、水性被覆組成物に有用である。

10

【0004】

例えば米国特許第5,296,530号には、アセトアセチル基を有するポリマーから製造された速硬性の被覆が開示されており、この場合アセトアセチル基の実質的に全てはエナミン官能基に転化された。この転化は、例えばアンモニア又は第一級アミンによる処理によって起こる。このようにして製造された被覆は、日光又は紫外線で、アセトアセチル官能性ポリマーを含有するがエナミン形に転化されなかった被覆よりも一層迅速に硬化する。

【0005】

米国特許第5,484,975号及び同第5,525,662号には、官能性アセトアセテート基を含むポリマーを製造し、次いで、重合に続いて、アセトアセテート基を官能性アミンと反応させて、エナミンを生成することが記載されている。得られるポリマーは、被覆、シーラント、接着剤及び飽和剤応用を含む種々の用途を有すると報告されている。

20

【0006】

米国特許第5,498,659号には、水性担体、少なくとも1種のポリマー成分、非ポリマー性多官能性アミン及び塩基を含むポリマー性配合物が開示されている。ポリマー成分は、酸性官能単位及びアセトアセトキシ型官能単位の両方を有する。この水性ポリマー性配合物は、支持体上に架橋したポリマー性表面被覆を作る。

【0007】

日本特許出願第61-21171号には、2個の分離された液体の速硬性接着剤が記載されている。第一液体は、アセトアセトキシ基を含有するポリマー化合物の水溶液及び/又は水性エマルジョンである。第二液体はポリエチレンイミンからなる。しかしながら、この開示によれば、速硬性接着特性を得るために、この接着剤は2個の分離された液体として適用しなくてはならない。

30

【0008】

米国特許第5,362,816号には、低T_gエマルジョンポリマー中にアセトアセテート官能性モノマーを含有する感圧接着剤が記載されている。この感圧接着剤は、約0より低いT_gを有する、遊離基乳化重合によって製造されたポリマーであり、側鎖のアセトアセテート官能基を有する。この側鎖のアセトアセテート基は、アンモニア又は第一級アミンと反応して、9より高いpHでエナミン含有組成物を形成する。

【0009】

米国特許第5,278,227号には、特定のモノマーの混合物から製造された固有的に粘着性のエマルジョン感圧接着性ポリマーが記載されている。このモノマー混合物は、約35~約65重量%のアクリル酸アルキル、約15~約35重量%のビニルエステル、約20~約35重量%のジカルボン酸のジエステル及び約5重量%以下の不飽和カルボン酸を含む。このポリマーのガラス転移温度は約-30より低い。

40

【0010】

現在の水性ポリマー配合物でも、改良された水性接着組成物及びこれらの組成物中に使用するための水性ポリマーについてのニーズが残っている。特に、単一の安定な組成物として配合することができるが、フィルム形成の際に架橋されて、得られる被覆に1個又はそれ以上の所望の特性を与える水性ポリマー組成物についてのニーズが存在する。本発明は

50

このようなニーズに応える。

【 0 0 1 1 】

発明の要約

本発明は、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ（アルキレンイミン）及び少なくとも約 17.5 の親水親油バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物を含んでなる、ゲル化に対して安定化されている安定な水性ポリマー組成物を提供する。

【 0 0 1 2 】

これらの安定な水性ポリマー組成物は、例えばペイント、インキ、シーラント及び接着剤のような種々の被覆配合物に有用である。被覆配合物中に使用するとき、本発明の安定な水性ポリマー組成物は、最終フィルム又は被覆に接着及び架橋を与える。このフィルム又は被覆は環境温度で硬化させることができるか又は熱的に硬化させることができる。安定な水性ポリマー組成物の製造方法も、ポリ（アルキレンイミン）の添加によるゲル化に対するラテックス組成物の安定化方法と共に開示される。

【 0 0 1 3 】

本発明に従った安定な水性ポリマー組成物は、有利な接着及び剪断強度特性を有する。特に適した接着組成物は、（a）前記の安定な水性ポリマー組成物及び（b）非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる。この態様に於いて、水性ポリマー組成物（a）は、約 0 より高いガラス転移温度（T_g）を有し、非アセトアセトキシ官能性ポリマー（b）は、約 20 又はそれ以下の T_g を有する。

【 0 0 1 4 】

実際に、本発明の安定な水性ポリマー組成物は、良好な剪断及び/又は凝集性を欠くポリマー組成物と組み合わせて使用して、改良された剪断及び凝集性を有する接着組成物を提供することができることが見出された。従って、本発明は、また、有効量の安定な水性ポリマー組成物（a）を含んでなる接着組成物の剪断及び/又は凝集の改良方法に関する。

【 0 0 1 5 】

本発明に従った接着組成物は、感圧接着剤及び積層用接着剤として使用するために特に適している。従って、他の態様に於いて、本発明は、前記の本発明の接着組成物を含んでなる感圧接着剤及び積層用接着剤に関する。

【 0 0 1 6 】

本発明は、また、積層用接着剤及び感圧接着剤の改良された使用方法に関する。特に、本発明は、第一支持体の第二支持体への改良された積層方法であって、接着組成物を第一支持体の表面に適用し、そして第一支持体のこの表面を第二支持体に対してプレスすることを含んでなる方法に関する。この改良は、接着組成物が（a）約 0 より高い T_g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ（アルキレンイミン）及び少なくとも約 17.5 の親水親油バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤を含んでなる安定な水性ポリマー組成物並びに（b）約 20 以下の T_g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなることである。また、この接着組成物は、支持体を一緒にプレスしながら両方の支持体に同時に適用することができる。

【 0 0 1 7 】

更に、なお他の態様に於いて、本発明は、接着組成物を支持体の表面に適用することを含んでなる、その少なくとも 1 個の表面に感圧接着剤の被覆を有する支持体の改良された製造方法であって、接着組成物が（a）約 0 より高い T_g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ（アルキレンイミン）及び少なくとも約 17.5 の親水親油バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物並びに（b）約 0 以下の T_g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる改良方法に関する。

【 0 0 1 8 】

発明の詳細な説明

本発明は、安定な水性ポリマー組成物、即ちポリマー及び水を含む組成物を提供する。水

10

20

30

40

50

性ポリマー組成物には、これらに限定されないが、ラテックス、分散液、ミクロエマルジョン又は懸濁液が含まれる。本発明の水性ポリマー組成物は、安定であり、室温又は室温よりも僅かに上（例えば、約 50 ～ 60 ）で貯蔵することができ、支持体に適用したときフィルム形成の際に接着及び架橋を与える。更に、本発明のポリマーで形成されたフィルム又は被覆は、室温で（常温硬化）又は上昇した温度で（熱硬化）硬化させることができる。

【0019】

本発明の水性ポリマー組成物を製造するために使用されるポリマーは、一般的に粒子として製造される。この粒子は構造化されていても、構造化されていなくてもよい。構造化された粒子には、これらに限定されないが、コア/シェル粒子及び勾配粒子が含まれる。平均ポリマー粒子サイズは、約 25 ～ 約 600 nm の範囲であってよい。

10

【0020】

ポリマー粒子は一般的に、球状形状を有する。一つの態様に於いて、一般的に球状ポリマー粒子は、コア部分及びシェル部分を有している。コア/シェルポリマー粒子は、また、多葉形、ピーナツ殻、ドングリ形又はラズベリー形で製造することもできる。このような粒子に於いて、コア部分が、該粒子の全重量の約 20 ～ 約 80 % からなり、シェル部分が、粒子の全重量体積の約 80 ～ 約 20 % からなることが更に好ましい。

【0021】

以下の説明は具体的な種類のポリマーの検討に関するが、ポリ（アルキレンイミン）の添加の際にゲル化を受けやすい他の水性ラテックスポリマーが本発明の範囲内であることが、以下の例からわかるであろう。

20

【0022】

エナミン官能性ポリマーは、本発明の安定な水性ポリマー組成物を形成するために使用されるポリマーの好ましい態様を表す。エナミン官能性ポリマーは、アセトアセトキシ基を有するポリマーを、アンモニア又は第一級若しくは第二級アミンと反応させることによって製造することができる。第一級又は第二級アミンは、モノアミン化合物又はポリアミン化合物であってよい。好ましいアミンには、例えば、モンサント社(Monsanto)から入手できるトリアミノノナン、 $H_2N(CH_2)_3CH(CH_2NH_2)(CH_2)_4NH_2$ （C A S 登録第 1572 - 55 - 0 号）又は以下に説明するようなポリエチレンイミン（P E I）が含まれる。水性ラテックスに於いて、エナミン官能基は、アセトアセトキシ基を更に安定化させ、それらを加水分解から保護する機能を果たす。エナミン官能性ポリマーは、Moszner 等、Polymer Bulletin、第32巻、第419-426頁、（1994年）；ヨーロッパ特許出願第 049 2 847 A2号；米国特許第5,296,530号及び米国特許第5,484,849号に記載されている。これらの文献を、それらの全部を参照して本明細書に含める。

30

【0023】

本発明に於いて使用することができるアセトアセトキシ型官能性ポリマーは、下記の式（I）のようなアセトアセトキシ官能基を有するビニルモノマーを、他のビニルモノマーと共に遊離基乳化重合することによって製造することができる。このモノマーの組合せによって、ポリマーが側鎖アセトアセトキシ基を有するポリマー粒子の水性分散液が得られる。本明細書で使用する「ビニル」モノマーはエチレン性不飽和モノマーである。側鎖アセトアセトキシ基はポリマーの末端に於けるものに厳密に限定されない。側鎖アセトアセトキシ基には、また、ポリマーの主鎖に結合し、次の反応のために利用可能である基が含まれる。

40

【0024】

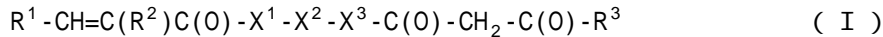
アセトアセトキシ型官能性ポリマーには、好ましくは、約 0.5 ～ 約 30 重量%の、式 I のもののようなアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマー及び約 99.5 ～ 約 70 重量%の他のビニルモノマー、好ましくは炭素数 1 ～ 18 の（メタ）アクリル酸アルキルが含有されている。この重量%は、組成物中のモノマーの全量を基準にしている。更に好ましくは、安定化されたポリマーは、約 1 ～ 約 15 重量%のアセトアセトキシモノマー及び約 99 ～ 約 85 重量%の他のビニルモノマーを有する。

50

【 0 0 2 5 】

この乳化重合及び好ましい態様の特徴を、以下、アセトアセトキシ型官能基を有する式 (I) に於けるようなビニルモノマーで始めて検討する。

【 0 0 2 6 】



【 0 0 2 7 】

式 (I) のアセトアセトキシ型モノマーについて、 R^1 は水素又はハロゲンである。 R^2 は水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。 X^1 及び X^3 は、独立に、O、S 又は式 $-N(R)-$ (式中、 R は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である) の基である。 X^2 は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン基又は $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基である。ここ及び明細書を通して記載したアルキル及びアルキレン基は直鎖又は分枝鎖基であってよい。好ましい式 (I) のモノマーはアセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシ(メチル)エチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、アセト酢酸アリル、アセトアセトアミド-エチル(メタ)アクリレート及びアセトアセトキシブチルアクリレートである。アセトアセトキシエチルメタクリレート(AAEM)が特に好ましい式 (I) のモノマーを表す。

【 0 0 2 8 】

アセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーと反応させることができる適当な他のビニルモノマーには、これらに限定されないが、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、スチレン、 α -メチルスチレン、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、クロトン酸 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジオクチル、メタクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、マロン酸ジアリル、メタクリル酸メトキシブテニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリロニトリル、塩化ビニル、エチレン、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸イソプロペニル、シクロ脂肪族エポキシ(メタ)アクリレート及びエチルホルムアミドが含まれる。このようなモノマーは、"The Brandon Worldwide Monomer Reference Guide and Sourcebook"、第2版、1992年、ブランドン・アソシエーツ社(Brandon Associates)、ニューハンプシャー州メリマック(Merrimack)及び「ポリマー及びモノマー(Polymers and Monomers)」、ポリサイエンス社(Polyscience, Inc.)、ペンシルベニア州ウォーリントン(Warrington)からの1996-1997年カタログに記載されている。

【 0 0 2 9 】

一般式 (II) のビニルエステルは有用な他のビニルモノマーの別の例を表す。

【 0 0 3 0 】



【 0 0 3 1 】

式 (II) に於いて、 R は、独立に、水素又は炭素数 12 以下のアルキル基である。式 (II) の具体的なモノマーには、 $CH_2=CH-O-C(O)-CH_3$ 、 $CH_2=CH-O-C(O)-C(CH_3)_3$ 、 $CH_2=CH-O-C(O)-CH(C_2H_5)(C_4H_9)$ 及び $CH_2=CH-O-C(O)-CH_2CH_3$ が含まれる。ビニルエステルモノマーには、また、ベオバ(VEOVA) 5、ベオバ 9、ベオバ 10 及びベオバ 11 製品のような、シェル・ケミカル社(Shell Chemical Company)から入手できるベオバ・シリーズのようなビニルアルコールのビニルエステルが含まれる。O.W. Smith、M.J. Collins、P.S. Martin及びD.R. Bassett、Prog. Org. Coatings、第22巻、第19頁(1993年)参照。

【 0 0 3 2 】

ポリマーの中に含有させることができる任意のモノマーには、スチレン、ブチルスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル及び酢酸以外の酸のビニルエステル、イタコン酸無水物、無水マレイン酸、ギ酸ビニル並びに2-スルホエチル(メタ)アクリレートの塩が含まれる。

【0033】

一つの態様に於いて、アセトアセトキシ官能性ポリマーには、また、湿潤接着を促進することが知られている窒素含有ビニルモノマーが含有されていてよい。代表的な湿潤接着モノマーには、例えば t -ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、 N,N -ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、2- t -ブチルアミノエチルメタクリレート、 N,N -ジメチルアミノエチルアクリレート、 N -(2-メタクリルアミド-エチル)エチレンウレア及び N -(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレンウレアが含まれる。 N -(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレンウレアは、ロハメレ(Rohamere) 6852-O商品名で水中の50%溶液として、そしてロハメレ6844商品名で水中の25%溶液として、ロームテック社(RohmTech)から入手できる。 N -(2-メタクリルアミドエチル)エチレンウレアは、WAM商品名でローン・プーラン社(Rhone-Poulenc)から入手できる。

10

【0034】

少量の酸ビニルモノマーも、本発明に従ったアセトアセトキシエマルジョンポリマーを製造するために使用することができる。このような酸ビニルモノマーには、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及び2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(ナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩)が含まれる。一般的に、これらのモノマーは少量で使用される。好ましい酸ビニルモノマーの量は、例えば0~5phrの範囲であってよい。増加した粘度のような所望の効果を達成するために、より多量の酸ビニルモノマーを使用することができる。

20

【0035】

アセトアセトキシポリマーは当該技術分野で公知の乳化重合技術を使用して製造することができる。アセトアセトキシポリマーは、当該技術分野で公知のように、構造化された又は構造化されていない粒子を生成する、遊離基乳化重合技術を使用して製造することができる。前記のように、構造化された粒子には、例えばコア/シェル粒子、ラズベリー粒子及び勾配粒子が含まれる。ポリマーを製造するために、乳化重合の技術分野で公知である連鎖移動剤、開始剤、還元剤、触媒及び界面活性剤を使用することができる。

30

【0036】

連鎖移動剤は、任意に、ポリマーの分子量を制御するために、全モノマー含有量基準で約2重量%以下の量で添加することができる。低分子量ポリマーを得ることが望まれるとき、連鎖移動剤を使用することが好ましいであろう。代表的な連鎖移動剤は、ブチルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル、ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸 n -ブチル、オクチルメルカプタン、イソデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸アリル、メルカプト酢酸アリル、メルカプトプロピオン酸クロチル、メルカプト酢酸クロチル及び米国特許第5,247,040号(参照して本明細書に含める)に教示されている反応性連鎖移動剤である。特に、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル及びドデシルメルカプタンは、好ましい連鎖移動剤を表す。

40

【0037】

典型的な開始剤には、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、カリウム又はアンモニウム、過酸化ジベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化ジ第三級ブチル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、 t -ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル等が含まれる。

【0038】

適当な還元剤は、重合速度を増加させるものであり、これには例えば、重亜硫酸ナトリウム、ヒドロ亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、アスコルビ

50

ン酸、イソアスコルビン酸及びこれらの混合物が含まれる。

【 0 0 3 9 】

重合触媒は、重合速度を増加させ、上記の還元剤と組合わせて、反応条件下で重合開始剤の分解を促進することができる化合物である。適当な触媒には、例えば硫酸第一鉄七水和物、塩化第一鉄、硫酸第二銅、塩化第二銅、酢酸コバルト、硫酸第一コバルト及びこれらの混合物のような、遷移金属化合物が含まれる。過酸化物 - 鉄及び過酸化物 - 亜硫酸塩レドックス触媒を使用することもできる。

【 0 0 4 0 】

任意に、ポリマーの分子量を制御するために、架橋剤を、全モノマー含有量基準で約 2 重量 % 以下の量で添加することができる。高分子量ポリマーを得ることを望むとき、架橋剤を使用することが好ましい。有用な架橋剤には、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、メタクリル酸アリル等が含まれる。

【 0 0 4 1 】

本発明のポリマーを生成するために、任意の一般的な重合界面活性剤を使用することができる。有用な界面活性剤には、これらに限定されないが、アルキルポリグリコールエーテル、アルキルフェノールポリグリコールエーテル、アルキル、アリール又はアルキルアリールスルホン酸、硫酸、リン酸のアルカリ金属又はアンモニウム塩等のようなイオン性及び非イオン性界面活性剤並びにスチレン又はアリル基を有する反応性アニオン性又は非イオン性界面活性剤が含まれる。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウムのようなスルホン酸塩含有界面活性剤又はジオクチルスルホコハク酸ナトリウムのようなソジオスルホコハク酸のジエステル並びにスルホン酸 オレフィンが適している。過硫酸塩触媒を使用するとき、硫酸塩末端基を有するインシトゥ発生オリゴマーも、界面活性剤として作用し得る。

【 0 0 4 2 】

有用な界面活性剤の上記のリストには、重合後添加のために下記の同じ界面活性剤の幾つかが含まれているかもしれないが、重合工程にこれらの具体的な界面活性剤を含有させることは、ポリ(アルキレンイミン)の添加の際及びポリマーの pH の調節の際のゲル化に対してポリマーを安定化させるための、あまり好ましい方法ではない。これらは乳化重合工程で使用することができるが、これらは、増加した粒子サイズ及びポリマー中の凝塊の増加した量のような、加工問題に寄与し得る。

【 0 0 4 3 】

重合工程で使用する界面活性剤の種類及び量は、当該技術分野で公知のように、具体的な組成物、反応条件及び所望の最終粒子サイズに依存する。

【 0 0 4 4 】

また、本発明の水性ラテックスに於ける界面活性剤 / 安定剤として、水分散性及び水溶性ポリマーを使用することができる。このようなポリマー安定剤の例には、米国特許第 4,946,932 号及び同第 4,939,233 号に記載されているような水分散性ポリエステル、米国特許第 4,927,876 号及び同第 5,137,961 号に記載されているような水分散性ポリウレタン、米国特許第 4,839,413 号に記載されているようなアルカリ可溶性アクリル樹脂並びに米国特許第 3,876,596 号及び英国特許第 1,155,275 号に記載されているようなヒドロキシエチルセルロースが含まれる。

【 0 0 4 5 】

ポリマー中のアセトアセトキシ官能基は、遊離アセトアセトキシ基として又は例えばエナミン基若しくはアセトアセトアミド基のようなこれらの基の誘導体として存在していてよい。アセトアセトキシ官能性ポリマーには、遊離アセトアセトキシ基及びアセトアセトキシ誘導体の両方が含有されていてよい。

【 0 0 4 6 】

前記のように、エナミン官能性ポリマーは、第一級又は第二級アミンのアセトアセトキシポリマーへの付加によって製造することができる。好ましいアミンは、ポリ(アルキレン

10

20

30

40

50

イミン)である。本発明で使用するためのポリ(アルキレンイミン)は、約200~約750,000の重量平均分子量を有してよい。このポリ(アルキレンイミン)は、好ましくは、ポリ(エチレンイミン)(PEI)であり、更に好ましくは、約800~約25,000の重量平均分子量を有するPEIである。このPEIには、第一級、第二級及び第三級アミン基が、例えば、それぞれ、1.5:1.4:1.0の比で含有されていてよい。このようなPEI化合物は、BASF社からルパゾル(LUPASOL)(登録商標)G-35ポリ(エチレンイミン)として市販されている。配合物の最終用途の必要条件に依存して、ポリエチレンイミンの含有量を、アセトアセトキシポリマーの乾燥重量基準で0.5~25重量%で変化させることができる。更に好ましくは、ポリエチレンイミンの含有量は、アセトアセトキシポリマーの乾燥重量基準で、2~12重量%で変化させることができる。

10

【0047】

しかしながら、ポリ(アルキレンイミン)、特にポリ(エチレンイミン)は、ラテックスを凝集させることが知られており、実際にこの目的のために販売されている。製造されたラテックスのpHは、通常11よりも高く、多くの商業的応用のためには高すぎる。ポリ(アルキレンイミン)を添加した後、ラテックスのpHを約10より低いpHに調節すると、ラテックスは通常ゲル化する。

【0048】

このようにして生成された水性ポリマー組成物は、界面活性剤の重合後添加によって、ポリ(アルキレンイミン)の添加に起因するゲル化に対して安定化できることが予想外に見出された。好ましくは、界面活性剤は、少なくとも約17.5の親水親油(HLB)値を有する非イオン性界面活性剤である。この界面活性剤は、ポリ(アルキレンイミン)の添加の前、添加と一緒に又は添加の後であるが、ポリマーのpHを調節する前に添加することができる。エマルジョンポリマーに重合後添加する界面活性剤の選択は、界面活性剤の化学構造には依存しないで、少なくとも17.5のHLB値を有する界面活性剤にのみ依存する。ポリ(アルキレンイミン)の添加の際に凝集するポリマーとは反対に、ポリ(アルキレンイミン)、特にポリ(エチレンイミン)を、少なくとも約17.5のHLBを有する界面活性剤を添加したポリマーに添加すると、フロキュレーションを起こさず、安定な水性ポリマー組成物を与える。

20

【0049】

ポリ(エチレンイミン)の添加は、攪拌しながら、ポリ(エチレンイミン)を、少なくとも約17.5のHLB値を有する非イオン性界面活性剤を添加したアセトアセトキシポリマーのエマルジョンに添加することによって達成できる。水性ポリマー組成物を安定化するために、十分な界面活性剤を添加しなくてはならない。典型的に、界面活性剤は、乾燥ポリマー重量基準で約0.5phr~約5phrの量で添加することができる。任意に、界面活性剤は、攪拌しながら、ポリ(エチレンイミン)と共に又はポリ(エチレンイミン)を添加した後であるが、ポリマーのpHを調節する前に添加することができる。水性組成物の安定性に影響を与えない、他の界面活性剤及び特性変性成分を添加することもできる。

30

【0050】

アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ(アルキレンイミン)及び非イオン性界面活性剤からなる、本発明の安定な水性ポリマー組成物のpHは、酸又は緩衝剤の添加によって調節することができる。例えば重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウムのような緩衝剤又はこのような緩衝剤の混合物を使用することができる。重炭酸アンモニウムのような緩衝剤は、一般的に、組成物のpHを約10より低く調節及び/又は緩衝するために、安定な水性ポリマー組成物に添加することができる。約7.0~約9.8、好ましくは約8.4~約9.2の範囲内のpH値を有する水性ポリマー組成物は、アンモニウム緩衝剤を使用して達成できる。本発明の緩衝された組成物は、被覆配合物で特に有用である。

40

【0051】

50

本発明の安定な水性ポリマー組成物は、最終用途応用に依存して、特性が変化する。一般的に、このポリマー組成物は、 $-50 \sim +100$ 、更に好ましくは $-35 \sim +50$ のガラス転移温度(T_g)を有してよい。例えば、接着組成物に使用するとき、ポリマー組成物のガラス転移温度は、約 $0 \sim 100$ の範囲内であってよい。

【0052】

この安定な水性ポリマーの重量平均分子量は、約 $20,000 \sim 5,000,000$ ダルトン、更に好ましくは $100,000 \sim 2,000,000$ ダルトン、最も好ましくは $200,000 \sim 1,000,000$ ダルトンで変化してよい。この分子量範囲は、当該技術分野で公知のように反応条件により又は前記のように連鎖移動剤若しくは架橋剤を使用することにより制御することができる。

10

【0053】

本発明の水性組成物に於いて、安定な水性ポリマーは、乾燥樹脂基準で約 $5 \sim 65$ 重量%、更に好ましくは約 $25 \sim 55$ 重量%で存在してよい。下記の実施例は、本発明に従ったポリマー及び水性組成物の製造を示す。

【0054】

安定な水性ポリマーは、約 $25 \sim 600$ nm、更に好ましくは約 $80 \sim 400$ nmの範囲内のもののような、小さい粒子サイズのポリマーの形態であってよい。

【0055】

前記のように、安定な水性ポリマー組成物は、接着組成物を含む種々の被覆配合物中で有用である。従って、本発明は、また、(a) 約 0 より高い T_g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ(アルキレンイミン)及び少なくとも約 17.5 の親水親油バランス(HLB)を有する非イオン性界面活性剤からなる安定な水性ポリマー組成物並びに(b) 約 20 以下の T_g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含む接着組成物に関する。

20

【0056】

実際に、本発明の安定な水性ポリマー組成物は、良好な剪断及び/又は凝集性を欠くポリマー組合せと一緒に使用して、改良された剪断及び凝集性を有する接着組成物を提供することができるが見出された。従って、本発明の接着組成物の非アセトアセトキシ官能性ポリマー(b)は、それが水性ポリマー組成物(a)のポリ(アルキレンイミン)と反応せず、前記のように変化し得る配合物のpHで安定である限り、特に限定されない。適当な非アセトアセトキシ官能性ポリマーの例には、これらに限定されないが、ポリエステルアミド、アルキド、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、米国特許第5,539,073号に記載されているような側鎖アリル基を有するポリマー、スチレン-ブタジエンポリマー及び酢酸ビニル-エチレンコポリマー又はこれらの混合物のような水分散性ポリマーが含まれる。アクリルポリマー及びビニルアクリルポリマーが、本発明で使用するための好ましい非アセトアセトキシポリマーである。適当なアクリルポリマー及びビニルアクリルポリマーには、これらに限定されないが、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、メタクリル酸アリル、メタクリル酸メトキシブテニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸イソプロペニル及びシクロ脂肪族エポキシ(メタ)アクリレートが含まれる。

30

40

【0057】

一般的に、非アセトアセトキシ官能性ポリマーは、乾燥樹脂基準で約 $5 \sim 65$ 重量%、更に好ましくは約 $25 \sim 55$ 重量%で存在してよい。

【0058】

50

非アセトアセトキシ官能性ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は、特に限定されず、得られる接着剤の必要な特性に依存して変化する。典型的に、非アセトアセトキシ官能性ポリマーの T_g は、約20以下である。例えば、感圧接着剤応用のために、非アセトアセトキシ官能性ポリマーの T_g は、約0以下、好ましくは約-20より低いであろう。積層用接着組成物のために、非アセトアセトキシ官能性ポリマーの好ましい T_g は、約-20～約20である。

【0059】

本発明の接着組成物中に使用される、安定な水性アセトアセトキシポリマー組成物（a）の非アセトアセトキシ官能性ポリマー（b）に対する量の比は、所望の接着特性に依存して変化する。一般的に、この比は、約1：10～4：1で変化する。例えば感圧接着剤のような応用のために、接着剤は、安定な水性アセトアセトキシポリマー組成物（a）及び非アセトアセトキシ官能性ポリマー（b）の一緒にした重量基準で、約2%～約50%の安定な水性アセトアセトキシポリマー組成物（a）を含むことができる。好ましくは、アセトアセトキシポリマー組成物は、約2%～約35%、更に好ましくは約2%～約25%で存在する。積層用接着剤のために、水性ポリマー組成物は、安定な水性アセトアセトキシポリマー組成物（a）及び非アセトアセトキシ官能性ポリマー（b）の一緒にした重量基準で、約2%～約50%の安定な水性アセトアセトキシポリマー組成物（a）からなってい

10

20

【0060】

前記のように、本発明の安定な水性アセトアセトキシポリマー組成物及び非アセトアセトキシ官能性ポリマーを含む接着組成物は、感圧接着剤として及び積層用接着剤として使用するために特に適している。感圧接着剤及びその応用の検討は、米国特許第5,362,816号（その開示を、その全部を参照して本明細書に含める）に見出すことができる。積層用接着剤及びその応用の検討は、例えば、米国特許第5,891,950号及び同第5,821,294号（それらの開示を、その全部を参照して本明細書に含める）に見出すことができる。

【0061】

感圧接着剤（PSA）は、接着テープ及び圧力単独の適用によって他の支持体に容易に接着性であることが意図される他の材料のような種々の物品の製造で使用される。多数の接着剤は、好ましくは、使用する温度での粘着性、接着力（耐剥離性）、凝集力（耐剪断性）、伸び、弾性、色透明性及び色安定性並びに日光及び他の紫外線及び分解放射線源に対する耐性のような一つ又はそれ以上の特性のバランスを有する。

30

【0062】

感圧接着組成物の適合性は、また、接着剤及び接着剤を含む物品の両方の製造の容易性により並びに環境的及び従業員安全障害により大幅に影響を受ける。例えば、PSAは、典型的に、ホットメルト、ポリマー溶液又は水性媒体中のポリマーの分散液としてバックキングに適用される。このような溶液及び分散液は、PSA含有物品の製造に於けるそれらの使用を容易にする特性を有していなくてはならない。それで、溶融物、溶液又は分散液並びにポリマー自体は、バックキングに対する適切な接着剤分布、付着量及び結合を確保するために、バックキングを適切に濡らさなくてはならない。

40

【0063】

種々の配合剤を、本発明の感圧接着組成物に、このような添加剤が接着組成物と相溶性である程度まで添加することができる。適当な添加剤には、例えば米国特許第5,122,567号、同第5,362,816号及び同第5,821,294号（これらの開示を参照して本明細書に含める）により教示されている。このような添加剤には、これらに限定されないが、保護コロイド、粘着付与剤、分散性クレーのような充填材及び/又は増量剤、顔料及び染料のような着色剤、溶媒、増粘剤、可塑剤、凝集剤、殺生物剤、殺真菌剤及び殺カビ剤のような保存剤、緩衝剤、pH調節剤、界面活性剤並びに触媒が含まれる。

50

【 0 0 6 4 】

本発明に従った感圧接着組成物は、感圧接着剤の被覆を有する支持体を製造するために使用することができる。この方法は、接着組成物を支持体の表面に適用することからなり、ここで接着組成物は、(a) 約 0 より高い Tg を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ(アルキレンイミン)及び少なくとも約 17.5 の親水親油バランス(HLB)を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物並びに(b)非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる。

【 0 0 6 5 】

本発明の感圧接着剤は、他の表面又は物品に接着することが望まれる任意のバックングに適用することができる。代表的バックングには、フィルム、固体物品、織った及び不織の織物材料等を含む本質的に全ての形態の、プラスチック、エラストマー、固体金属及び箔、セラミックス(タイル、ガラス等)、木材、紙及び板紙、皮革材料等のような、可撓性及び硬質(固体)の天然及び合成材料が含まれる。このような物品の代表的用途には、壁紙(紙、布、フィルム等)、室内装飾用品、建築屋根葺き材及び外壁材、全ての種類のテープ(織布又は不織布、紙、ポリマーフィルム、金属箔、フォーム等からなるバックングを有するものを含む、両面テープ及び所謂転写テープを含む)、包装材、床及び壁タイル、他の床及び壁被覆物並びにパネリング等が含まれる。

【 0 0 6 6 】

適当なバックング及び支持体材料は、本質的に全ての化学組成物のものであってよく、これには、例えば金属、セラミックス(ガラスを含む)並びにポリオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、スチレン、ブタジエン、ジシクロペンタジエン等を含む置換された及び置換されていないオレフィン性不飽和炭化水素の単独重合体及び共重合体並びに典型的にヒドロキシ、エーテラル(etheral)、カルボニル、カルボン酸(カルボン酸塩を含む)、カルボン酸エステル(チオエステルを含む)、アミド、アミン等のような極性官能基を含有する材料のような天然及び合成極性及び非極性材料が含まれる。本質的に全ての天然材料には、1個又はそれ以上の極性官能基が含有されている。代表は、綿、紙、木材、ココヤシ繊維、ジュート、麻等のようなバージン及び再生セルロース性繊維並びに皮革、羊毛及び他の動物毛皮のような蛋白質系材料である。極性官能基を含有する代表的合成材料は、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、「ダクロン(Dacron)」、「フォルトレル(Fortrel)」、「コーデル(Kodel)」、「アクリラン(Acrilan)」、「オーロン(Orlon)」、「クレスラン(Creslan)」、「ベレル(Verel)」及び「ダイネル(Dynel)」のような、ポリエステル、ポリアミド、カルボキシル化スチレン-ブタジエンポリマー等である。また極性である他の有用な材料の例は、合成炭素、ケイ素及びケイ酸マグネシウム(例えば、アスベスト)である。本発明の接着組成物のための好ましい支持体又はバックングは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルである。

【 0 0 6 7 】

本発明の接着組成物は、ロールコーティング、スプレーコーティング及びカーテンコーティングのような種々の一般的な被覆技術の任意の1種によって、バックングに適用することができる。これらは、また、押出被覆、共押出及びホットメルト被覆により、このような被覆方法のために公知である適当な一般的な被覆装置を使用することにより、改良することなく、バックングに適用することができる。バックングを前処理するためにプライマーを使用することができるが、これらは多くの応用で必要ではない。乾燥被覆重量(単位表面積当たりの適用された乾燥接着剤の重量)は、バックング及びバックングが接着されるべき支持体表面の多孔度及び不規則性並びにその他の要因に実質的に依存して変化し得る。例えば、より高いポリマー被覆量が、多孔質で不規則なセラミックタイルを多孔質表面に接着するために好ましく、一方、より低い接着剤被覆量が、合成ポリマーフィルム及びシートのような比較的 non-porous で平滑な表面を有する材料から、テープ、フィルム及びその他の物品を製造するのに通常必要である。non-porous のポリマー表面又は金属表面に接着することを意図する non-porous のポリマー支持体又は金属支持体に、接着剤を適用すると

10

20

30

40

50

き、処理された表面の 3,000 平方フィート当たり約 5 ~ 約 50 ポンドの乾燥接着剤の接着剤被覆量が、一般的に適切である。連続シートポリマー支持体から製造されたテープに於ける適切な接着は、処理された表面の 3,000 平方フィート当たり約 10 ~ 約 20 ポンドの乾燥被覆接着剤重量で、通常達成することができ、一方、マスキングテープのようなペーパーバックテープのために、3,000 平方フィート当たり 20 ~ 約 40 ポンドの被覆重量が、通常使用される。

【0068】

前記のように、本発明の接着組成物は、また、積層用接着剤として使用するために適している。接着剤積層は、可撓性包装材料と組み合わせてしばしば使用されるが、これに限定されない。感圧接着剤のための支持体又はバックングとして前に記載した全ての材料は、本発明の接着組成物を使用して積層することができる。好ましい支持体又はバックングは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルである。

10

【0069】

本発明の態様に於いて、接着組成物を第一支持体及び/又は第二支持体の表面に適用し、そして第一支持体及び第二支持体を一緒にプレスすることによって、本発明の接着組成物で第一支持体を第二支持体に積層することができる。この積層方法で使用される本発明の接着組成物は、(a) 約 0 より高い Tg を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ(アルキレンイミン)及び少なくとも約 17.5 の親水親油バランス(HLB)を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物並びに(b) 約 20 以下の Tg を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含む。

20

【0070】

また、この接着組成物は、支持体を一緒にプレスしながら、接着組成物を両方の支持体に同時に適用することができる。例えば、第一支持体及び第二支持体を、支持体を二本ロールニップに通してプレスすることによって一緒にプレスすることができる。本発明の接着組成物を、ニップの開口を通して、第一支持体及び/又は第二支持体の方に注入することができる。例示的に、支持体は、「インライン」方法を使用して積層することができる。このインライン方法は、例えば、米国特許第5,891,950号(その開示を全部参照して本明細書に含める)に一般的に記載されている。

【0071】

本発明について前記した任意の安定な水性組成物は、積層用接着剤として使用するために、前記の非アセトアセトキシ官能性ポリマーと組み合わせることができる。更に、感圧接着組成物について前記した任意の配合剤を、本発明の積層用接着組成物の一部として使用することができる。

30

【0072】

下記の実施例は例示することを意図し、本発明を限定しない。

【0073】

実施例

ガラス転移温度(Tg)の測定

下記のポリマー組成物についてのガラス転移温度(Tg)を、当業者に公知であるような「第二サイクル」試験を使用して測定した。第二サイクル方法に於いて、ガラス転移温度は、標準方法によって第1回に測定される。サンプルを冷却して出発点にまで戻し、次いでガラス転移温度を第2回に決定する。この第二回測定値を、しばしば「第二サイクルガラス転移温度」と言う。

40

【0074】

例1 - 安定な水性ポリマー組成物の製造

ラテックス合成

反応器形状は、循環水で80 に維持した4リットルのジャケット付きケトルであった。脱イオン水を使用し、反応物の上の雰囲気窒素を窒素で不活性にした。反応器に、1000gの水、3gの重炭酸ナトリウム及び54.5g(1.5phm)のローダカル(Rhodacal)

50

A 2 4 6 L 界面活性剤 (C₁₂₋₁₄ - オレフィンナトリウムスルホネート界面活性剤、ローン・プーラン社から、水中 3 8 . 5 % 溶液として入手できる) を装入し、8 0 に加熱した。7 0 0 g の水、1 0 . 9 g (0 . 3 p h m) のローダカル A 2 4 6 L 界面活性剤、6 7 2 g のスチレン、4 7 6 g のアクリル酸ブチル、7 0 g のメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル (H E M A) 、 1 4 0 g のメタクリル酸アセトアセトキシエチル (A A E M) 及び 8 4 g の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム (A M P S 2 4 0 5 モノマー、ルブリゾール社 (Lubrizol Corporation) から、水中 5 0 % 溶液として入手できる) でエマルジョンを製造した。反応器に、上記のエマルジョン 1 1 0 g を添加し、続いて 2 0 g の水中の 2 . 7 g の過硫酸ナトリウムの溶液を添加した。5 分後に、このエマルジョンの残りを、2 時間かけて反応器に供給した。同時に、5 0 g の水中の 1 . 5 g の過硫酸ナトリウムの溶液を、1 時間かけて反応器に添加した。添加完了後、この反応混合物を 8 0 で 3 0 分間維持し、次いで反応器を冷却させた。反応器が冷却したとき、3 0 g の水中の 1 . 5 g の t - ブチルヒドロペルオキシドの溶液を、エマルジョン供給器を通して急速に添加し、1 . 5 g のメタ重亜硫酸ナトリウム、1 . 0 g の 5 0 % 水酸化ナトリウム溶液及び 8 0 g の水の溶液を、3 0 分間かけて添加した。このラテックスの pH は 6 . 9 0 であり、粒子サイズは 7 7 n m であり、そしてガラス転移温度 (T g) は + 3 8 であった。

【 0 0 7 5 】

P E I の添加

3 3 6 g の、水中のルパゾル (登録商標) G - 3 5 ポリエチレンイミン (B A S F 社の 5 0 % 固体製品) の 4 0 % 溶液、6 0 g のテルギトール (Tergitol) 1 5 - S - 4 0 界面活性剤 (7 0 % 活性、1 8 . 0 の H L B を有する C₁₁ ~ C₁₅ 第二級アルコールエトキシレート、ユニオン・カーバイド社 (Union Carbide) の製品) 及び 8 4 g の水の混合物を、水面下で供給しながら 3 0 分間かけて反応器に添加した。このラテックスの pH は 1 1 . 2 であり、粒子サイズは 8 1 n m であった。

【 0 0 7 6 】

p H 調節

1 5 分後に、水中の炭酸アンモニウム 5 % 及び重炭酸アンモニウム 1 5 % の溶液を添加して (5 5 0 g) 、 9 . 8 4 の pH を得た。バッチ全部を 4 0 m m 、 1 0 0 メッシュのステンレススチール篩を通して急速に濾過した。このラテックスの pH は 9 . 8 4 であり、粒子サイズは 8 0 n m であり、そして固体 % は 3 7 . 2 5 % であった。この水性ポリマー組成物は、6 0 で 2 週間後に顕著な増粘を示さなかった。

【 0 0 7 7 】

例 2 - 比較例

例 1 に記載したものと類似のラテックス 1 0 0 g を、テルギトール 1 5 - S - 4 0 を後添加しなかった以外は、P E I の同じ比率で処理し、ラテックスの pH を 9 . 8 に調節すると、混合物は 1 0 分間以内にゲル化を起こした。

【 0 0 7 8 】

例 3 - 種々の非イオン性界面活性剤の評価

例 1 に記載したものと類似のラテックスを、7 . 3 6 の pH で製造し、これは固体 4 2 . 1 % 及び粒子直径 7 4 n m であった。このラテックス 3 2 7 0 g に、3 3 0 g の、水中のルパゾル (登録商標) G - 3 5 ポリエチレンイミン (B A S F 社の 5 0 % 固体製品) の 4 0 % 溶液を添加した。粒子サイズは 8 0 n m であった。

【 0 0 7 9 】

次いで、この混合物を種々の非イオン性界面活性剤と共に、ポリマー 1 0 0 g (乾燥基準) 当たり界面活性剤 3 g (活性基準) の割合でブレンドし、そして pH を、炭酸アンモニウム 5 % 及び重炭酸アンモニウム 1 5 % の溶液で 9 . 8 に調節した。生成物の粘度を手により時間をかけて推定した。種々の非イオン性界面活性剤での結果を、表 I に示す。少なくとも約 1 7 . 5 の H L B を有する非イオン性界面活性剤を含有する混合物は安定であり、一方、約 1 7 . 5 よりも小さい H L B を有するものは不安定であった。

【 0 0 8 0 】

【 表 1 】

表 1 - 非イオン性界面活性剤

界面活性剤	型	種類	H L B	p H 9 . 8 に p H 調節した際の結果
無し (例 2)	—	—	—	1 5 分以内にゲル化した
イゲパル (Igepal) (登録商標) C O 2 1 0	ノニルフェノールエトキシレート	非イオン性	4 . 6	直ちにゲル化した
イゲパル C O 5 2 0	ノニルフェノールエトキシレート	非イオン性	1 0	直ちにゲル化した
イゲパル C O 6 3 0	ノニルフェノールエトキシレート	非イオン性	1 3	2 分でゲル化した
トリトン (登録商標) C F - 1 0	アルキルアリアルポリエーテル	非イオン性	1 4	直ちにゲル化した
イゲパル C O 7 2 0	ノニルフェノールエトキシレート	非イオン性	1 4 . 2	1 5 分でゲル化した
テルギトール (登録商標) N P - 4 0	ノニルフェノールエトキシレート	非イオン性	1 7 . 8	6 0 ° C で安定
イゲパル C O 9 9 0	ノニルフェノールエトキシレート	非イオン性	1 9	6 0 ° C で安定
イゲパル D M - 9 7 0	ジノニルフェノキシポリ (エチレンオキシ) エタノール	非イオン性	1 9	6 0 ° C で安定
テルギトール 1 5 - S - 7	第二級アルコールエトキシレート	非イオン性	1 2 . 1	直ちにゲル化した
スルホニック (Surfonic) (登録商標) L F - 1 7	アルキルポリオキシアルキレンエーテル	非イオン性	1 2 . 2	直ちにゲル化した
テルギトール 1 5 - S - 4 0	第二級アルコールエトキシレート	非イオン性	1 8	6 0 ° C で安定
スパン (Span) (登録商標) 8 0	ソルビタンモノオレエート	非イオン性	4 . 3	3 分でゲル化した
スパン 2 0	ソルビタンモノラウレート	非イオン性	8 . 6	直ちにゲル化した
ツイーン (Tween) (登録商標) 8 5	PEO (20) ソルビタントリオレエート	非イオン性	1 1	直ちにゲル化した
ツイーン 6 0	PEO (20) ソルビタンモノステアレート	非イオン性	1 4 . 9	6 0 ° C オープンで 2 0 分でゲル化した
ツイーン 4 0	PEO (20) ソルビタンモノパルミテート	非イオン性	1 5 . 6	6 0 ° C オープンで 2 0 分でゲル化した
ツイーン 2 0	PEO (20) ソルビタンモノラウレート	非イオン性	1 6 . 7	6 0 ° C オープンで 1 5 分でゲル化した

【 0 0 8 1 】

【 表 2 】

表 1 - 非イオン性界面活性剤 (続き)

界面活性剤	型	種類	H L B	p H 9. 8 に p H 調節した際の結果
プルロニック (Pluronic) (登録商標) L-61	EO-PO-EOブロックコポリマー、10%EO	非イオン性	1-7	直ちにゲル化した
プルロニック P-103	EO-PO-EOブロックコポリマー、30%EO	非イオン性	7-12	直ちにゲル化した
プルロニック P-105	EO-PO-EOブロックコポリマー、50%EO	非イオン性	12-18	15分でゲル化した
プルロニック F-77	EO-PO-EOブロックコポリマー、70%EO	非イオン性	24	60℃で安定
プルロニック F-87	EO-PO-EOブロックコポリマー、70%EO	非イオン性	24	60℃で安定
プルロニック F-127	EO-PO-EOブロックコポリマー、70%EO	非イオン性	18-23	60℃で安定
プルロニック F-68	EO-PO-EOブロックコポリマー、80%EO	非イオン性	24	60℃で安定
プルロニック F-108	EO-PO-EOブロックコポリマー、80%EO	非イオン性	24	60℃で安定
ポリエチレングリコール	Mn=2000, 4600, 8000, 12000	非イオン性	-	直ちにゲル化した
ポリ (エチレングリコール-共-プロピレングリコール)	Mn=2500, 75%EO ランダムコポリマー	非イオン性	-	直ちにゲル化した
PO-EO-POブロックコポリマー	Mn=2000, 50%EO又は Mn=2700, 40%EO又は Mn=3300, 10%EO	非イオン性	-	直ちにゲル化した
プレス-ウェット (Press Wet) OC20A	エトキシエチル化ひまし油	非イオン性	未知	直ちにゲル化した
スルフィノール (Sulfinol) (登録商標) 104E	アセチレン性ジオール	非イオン性	4	直ちにゲル化した
スルフィノール 440	エトキシ化アセチレン性ジオール	非イオン性	8	直ちにゲル化した
スルフィノール 485	エトキシ化アセチレン性ジオール	非イオン性	17	60℃オープンで15分でゲル化した

【 0082 】

例 4 (参考例) - 安定な水性ポリマー組成物の製造

ラテックス合成

実験設定は例 1 に於けるものと同じであった。反応器に、1100 g の水、9.2 g の重炭酸ナトリウムを装入し、80 に加熱した。18 g のエーロゾル (Aerosol) OT-75 界面活性剤 (水-アルコール中のジ (2-エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウムの 75% 溶液、サイテック・ケミカル社 (Cytec Chemical Co.) の製品)、748 g のアク

10

20

30

40

50

リル酸 2 - エチルヘキシル、100 g のスチレン、187 g のメタクリル酸メチル、55 g のメタクリル酸アセトアセトキシエチル、1.4 g のトリメチロールプロパントリアクリレートで、モノマー混合物を製造した。反応器に、このモノマー混合物 44 g を添加し、続いて 35 g の水中の 6.0 g の過硫酸ナトリウムの溶液を添加した。15 分後に、このモノマー混合物の残りを、3 時間かけて反応器に供給した。同時に、3.4 g の過硫酸ナトリウム、3 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及び 112 g の水の溶液を、反応器に同じ 3 時間かけて添加した。添加が完結した後、この反応混合物を 80 で 30 分間維持し、次いで反応器を冷却させた。反応器が冷却したとき、30 g の水中の 1.5 g の t - ブチルヒドロペルオキシドの溶液を、モノマー供給ラインを通して急速に添加し、3 g のメタ重亜硫酸ナトリウム及び 80 g の水の溶液を、30 分間かけて添加した。このラテックス生成物は固体 44.8 % であり、0.01 M NaCl 中 224 nm 直径であり、そして Tg は -21 であった。

10

【0083】

PEI の添加及び pH 調節

このラテックス生成物 150 g に、0.96 g のテルギトール 15 - S - 40 界面活性剤 (70 % 活性) を添加し、続いて 8.4 g の、水中のルパゾル (登録商標) G - 35 ポリエチレンイミン (BASF 社の 50 % 固体製品) の 40 % 溶液を添加した。30 分後に、混合物の pH を、例 1 に記載したようにして重炭酸アンモニウムで 9.8 に調節した。この混合物は凝塊を含有せず、60 で 2 週間安定であった。

20

【0084】

例 5 - 比較例

例 4 のラテックス生成物 150 g に、8.4 g の、水中のルパゾル (登録商標) G - 35 ポリエチレンイミン (BASF 社の 50 % 固体製品) の 40 % 溶液を添加したが、テルギトール 15 - S - 40 界面活性剤は添加しなかった。PEI を添加してまもなく混合物は部分的に凝集した。

【0085】

例 6 - 安定な水性ポリマー組成物の製造

ラテックス合成

反応器に、358 g の水、11 g のメイホス (Maphos) 60 A 界面活性剤 (酸形、100 % 活性、メイザー・ケミカルズ社 (Mazer Chemicals, Inc.)、イリノイ州ガーニー (Gurnee) から市販) 及び 5.1 g の 50 % 水酸化ナトリウム溶液を装入し、80 に加熱した。361 g の水、3.3 g のメイホス 60 A 界面活性剤、1.5 g の 50 % 水酸化ナトリウム溶液、26.1 g のテルギトール 15 - S - 40 界面活性剤 (70 % 活性、ユニオン・カーバイド社から市販)、31 g のメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、178 g のスチレン、18.4 g のメタクリル酸メチル、321 g のアクリル酸ブチル、49.2 g のメタクリル酸アセトアセトキシエチル及び 36.9 g の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム (水中 50 % 溶液) でエマルジョンを製造した。反応器に、このエマルジョン 27 g を添加し、続いて 7 g の水中の 1 g の過硫酸ナトリウムの混合物を添加した。10 分後に、このモノマーエマルジョンの残りを、2 時間かけて反応器に供給した。30 分後に、41 g の水中の 1 g の過硫酸ナトリウムの溶液を、95 分かけて添加した。反応器を 80 で 30 分間維持した。次いで、13 g の水中の 0.75 g の t - ブチルヒドロペルオキシド (70 % 活性) の混合物を、40 分間かけて添加した。1 g のメタ重亜硫酸ナトリウム、1.5 g の 50 % 水酸化ナトリウム溶液及び 20 g の水の混合物を、別の流れとして同時に添加した。

30

40

【0086】

このラテックスを 30 に冷却し、0.6 g のゼネカ・バイオサイズ社 (Zeneca Biocides) から入手できるプロキセル (Proxel) BD 20 殺生物剤で処理し、続いて、200 g のルパゾル (登録商標) G - 35 ポリエチレンイミン (40 % 活性、水中のポリエチレンイミン、BASF 社から市販) 及び 130 g の 17 % 重炭酸アンモニウム溶液で処理した。生成物は、40 % の固体含有量及び 7.5 のガラス転移温度 (Tg) を有する安定な水性

50

ポリマー組成物であった。

【0087】

例7 - 非アセトアセトキシ官能性ポリマーの製造

攪拌機、還流凝縮器及び窒素入口を取り付けた2リットルの三口ガラス反応器の中に、256.7gの脱イオン水、2.0gの界面活性剤(ダウ・ケミカル社(Dow Chemical)から入手できるダウファックス(Dowfax) 2A1、ドデシルジフェニルオキシドジスルホン酸ナトリウムの45%溶液)、2.7gの過硫酸ナトリウム及び3.6gの重炭酸ナトリウムからなる溶液を装入した。17.6gの脱イオン水中に1.3gの過硫酸ナトリウムを含有する水溶液を製造した。571.3gの脱イオン水、29.8gの界面活性剤(ダウファックス2A1の45%溶液)、670.7gのアクリル酸2-エチルヘキシル及び223.6gのアクリル酸エチルを含有するモノマープレエマルジョンを製造した。

10

【0088】

反応器装入物を、窒素雰囲気下で82℃に加熱し、プレエマルジョンの4%を反応器に装入した。10分後に、水性及びブリ-エマルジョン混合物を、4時間かけて反応器の中にポンプ輸送した。供給が完結した後、反応器を82℃で1時間維持し、次いで室温に冷却した。生成物は、7.2のpH、50.2%の固体含有量、149nmの粒子サイズ及び-49.2℃のガラス転移温度(Tg)を有するラテックスポリマーであった。

【0089】

上記ラテックスの200グラム部分を、1.5部(100%活性)の、ユニオン・カーバイド社からの70%溶液としての、HLB17.9を有するトリトン(Triton) X-405、CAS#9002-93-1、ラテックスをpH7に調節するためのNaOH及び0.4部のアルコガム(Alcogum) 1228増粘剤(これは、アルコ・ケミカル社(ALCO Chemical Corporation)からのアクリル酸アンモニウムコポリマーである)と配合した。

20

【0090】

接着剤応用及び試験方法

剪断強度の決定

剪断強度は、ASTM D3654-78、PSTC-7に従って決定され、接着剤の凝集(内部強度)の尺度である。(「PSTC」は、感圧テープ委員会(Pressure Sensitive Tape Council)を指す)。これは、静的荷重をかけたテープサンプルを、標準フラット表面から、それが標準圧力で貼り付けられた表面に対して本質的に平行である方向に分離するために必要な時間を基準にしている。各試験は、試験片の半インチ×半インチ部分が、パネルに強く接触状態にされ、試験片の1個の端部が自由であるような方式で、標準ステンレススチールパネルに適用された接着剤被覆試験片で実施される。スチールパネルを、付着された被覆試験片と共に、パネルが、伸びたテープ自由端と178°~180°の角度を形成するように、ラック内に保持し、ついで、テープ自由端を、試験片の自由末端からのぶら下がり重量として適用される500グラムの力を適用することによって引っ張る。試験パネルから分離するために各試験片について必要な経過時間を剪断強度として記録する。

30

【0091】

転がり球粘着(Rolling Ball Tack)の決定

40

転がり球粘着は、PSTC-6に従って決定され、殆ど圧力のない状態で簡単な接触で、他の材料の表面との結合を形成するための、接着剤の能力の尺度である。転がり球粘着試験は、他の表面に急速に接着するための接着剤の能力を定量する方法である。この試験に於いて、試験片を1インチ×18インチ長さに切断する。各試験片を、接着剤側を上にして、転がり球装置(ケムサルタンツ・インターナショナル社(Chemsultants International)から入手できる)の上に置く。鋼球(7/16インチ直径)を、試験片上の接着剤側の上で45°の角度で転がす。球を最初に接着剤に接触させた点から、球が停止する点までの距離を、インチで測定する。報告した値は5回の試験の平均である。

【0092】

例8：感圧接着組成物の製造

50

パート A : 対照

攪拌しながら、0.6 g のテルギトール 15 - S - 40 の集合体を、53 g の例 7 のポリマー組成物の集合体に添加した。サンプル（下記の表 II 中の A）を 1 時間混合した。混合物の pH は 6.4 であった。

【0093】

パート B :

攪拌しながら、10.0 g のパート A の集合体を、2 g の例 6 の安定な水性ポリマー組成物の集合体に添加した。得られたサンプル（下記の表 II 中の B）を一夜混合した。#5 RK ロッドを取り付けた K - コート自動アプリケーションャーを使用し、2.5 の速度設定で運転して、両サンプル（A 及び B）を配向したポリプロピレンフィルム（モービル社 (Mobil) からの 100 LBW）に適用した。このフィルムは、適用の直前にアセトンで洗浄した。サンプルを一夜空気乾燥させた。前記の方法を使用して、剪断強度及び転がり球粘着を測定し、その結果を表 II に示す。

【0094】

【表 3】

表 II : 例 6 及び例 7 のポリマー組成物の重量の比、剪断強度及び
転がり球粘着

サンプル	比 組成物例 7 : 組成物例 6	剪断強度 分	転がり球粘着 インチ
パート A (対照)	1 : 0	2.5	2.2
パート B	5 : 1	333.0	3.1

【0095】

この結果は、本発明の安定な水性ポリマー組成物と非アセトアセトキシ官能性ポリマーとのブレンド物が、良好な転がり球粘着を維持しながら、非アセトアセトキシ官能性ポリマー単独を越えた、大きく改良された剪断強度を示すことを示している。

【0096】

例 9 : 積層用接着組成物の製造パート A : 対照

攪拌しながら、0.6 g のテルギトール 15 - S - 40 の集合体を、53 g の例 7 のポリマーの集合体に添加した。サンプル（下記の表 III 中の A）を 1 時間混合した。混合物の pH は 6.4 であった。

【0097】

パート B :

攪拌しながら、7.2 g のパート A の集合体を、2.86 g の例 6 の安定な水性ポリマー組成物の集合体に添加した。得られたサンプル（下記の表 III 中の B）を一夜混合した。#5 RK ロッドを取り付けた K - コート自動アプリケーションャーを使用し、2.5 の速度設定で運転して、両サンプル（A 及び B）を配向したポリプロピレンフィルム（モービル社からの 100 LBW）に適用した。このフィルムは、適用の直前にアセトンで洗浄した。サンプルを一夜空気乾燥させた。前記の方法を使用して、剪断強度を測定した。積層又は結合強度は、下記のようにして測定した。未洗浄の配向したポリプロピレンの試験片を、各サンプルの頂部に置いた。各サンプルを、ハンドローラ（ケムサルタンツ・インターナショナル社からの HR - 100 4.5 ポンド）でロール掛けした。このフィルムを 100 の強制空気オープン内に 5 分間置いた。サンプルを一夜熟成させた。それぞれの結合強

10

20

30

40

50

度を、インストロン引張試験機モデル T M (ドライブ B X、ロー B Y = 2) を使用し、5 ポンドセルを使用して決定した。その結果を表 III に示す。

【 0 0 9 8 】

【 表 4 】

表 III : 例 6 及び例 7 のポリマー組成物の重量の比、剪断強度及び結合強度

サンプル	比 組成物例 7 : 組成物例 6	剪断強度 分	結合強度 g / インチ
パート A (対照)	1 : 0	2 . 5	3 9 8
パート B	2 . 5 : 1	> 1 2 8 2	5 2 5

10

【 0 0 9 9 】

この結果は、本発明の安定な水性ポリマー組成物と非アセトアセトキシ官能性ポリマーとのブレンドが、非アセトアセトキシ官能性ポリマー単独を越えた、大きく改良された剪断強度及び積層結合強度を示すことを示している。

20

【 0 1 0 0 】

本発明を好ましい態様を重点にして説明したが、好ましい態様の変形を使用できること及び本発明を本明細書に特に記載されたもの以外の方法で実施できることが意図されることが、当業者に自明であろう。従って、本発明には、前記の特許請求の範囲によって規定されるような本発明の精神及び範囲内に包含される全ての修正が含まれる。

以下に、本発明及びその関連態様を列挙する。

態様 1 . (a) 0 より高い T g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ (アルキレンイミン) 及び少なくとも 1 7 . 5 の親水親油バランス (H L B) を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物並びに (b) 2 0 又はそれ以下の T g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる接着組成物。

30

態様 2 . 非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) が - 2 0 ~ 2 0 の T g を有する態様 1 に記載の接着組成物。

態様 3 . 非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) が 0 より低い T g を有する態様 1 に記載の接着組成物。

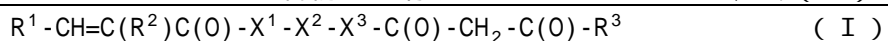
態様 4 . 非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) が - 2 0 より低い T g を有する態様 3 に記載の接着組成物。

態様 5 . 安定な水性ポリマー組成物 (a) 及び非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) の一緒にした重量基準で、2 ~ 5 0 % の安定な水性ポリマー組成物 (a) からなる態様 1 に記載の接着組成物。

態様 6 . 水性ポリマー組成物 (a) のアセトアセトキシ型官能性ポリマーが 0 . 5 ~ 3 0 重量 % のアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーと 9 9 . 5 ~ 7 0 重量 % の他のビニルモノマーとの反応生成物を含んでなる態様 1 に記載の接着組成物。

40

態様 7 . アセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーが、式 (I) :



[式中、R¹は水素又はハロゲンであり、R²は、水素、ハロゲン、C₁ ~ C₆アルキルチオ基又はC₁ ~ C₆アルキル基であり、R³は、C₁ ~ C₆アルキル基であり、X¹及びX³は、独立に、O、S又は式 - N (R) - (式中、R はC₁ ~ C₆アルキル基である) の基であり、そしてX²は、C₁ ~ C₁₂アルキレン基又はC₃ ~ C₁₂シクロアルキレン基である] のアセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーである態様 6 に記載の接着組成物。

態様 8 . アセトアセトキシ型官能基を有するビニルモノマーが、アセトアセトキシエチ

50

ルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシ（メチル）エチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、アセト酢酸アリル、アセトアセトアミドエチル（メタ）アクリレート及びアセトアセトキシブチルアクリレートからなる群から選択される態様 7 に記載の接着組成物。

態様 9 . ポリ（アルキレンイミン）がポリエチレンイミンを含む態様 1 に記載の接着組成物。

態様 10 . 非アセトアセトキシ官能性ポリマー（b）がポリエステルアミド、アルキド、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、側鎖アリル基を有するポリマー、スチレン - ブタジエンポリマー、酢酸ビニル - エチレンコポリマー及びこれらの混合物からなる群から選択される態様 1 に記載の接着組成物。

10

態様 11 . 非アセトアセトキシ官能性ポリマーがアクリル又はビニルアクリルポリマーである態様 10 に記載の接着組成物。

態様 12 . 接着組成物を第一支持体の表面に適用し、そしてこの第一支持体の表面を第二支持体に対してプレスすることからなる、第一支持体の第二支持体への積層方法であって、接着組成物が（a）0 より高い T g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ（アルキレンイミン）及び少なくとも 17 . 5 の親水親油バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物並びに（b）20 以下の T g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含む方法。

態様 13 . 第一支持体及び第二支持体がポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルからなる群から選択される態様 12 に記載の方法。

20

態様 14 . 第一支持体及び第二支持体を、開口を有する二本ロールニップに通してプレスし、接着組成物を、ニップ開口で第一支持体及び / 又は第二支持体の方に注入することを含んでなる第一支持体及び第二支持体の積層方法であって、接着組成物が（a）0 より高い T g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ（アルキレンイミン）及び少なくとも 17 . 5 の親水親油バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物並びに（b）20 以下の T g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる方法。

態様 15 . 接着組成物を第一支持体の表面に適用し、そして第一支持体のこの表面を第二支持体に対してプレスすることを含んでなる、第一支持体の第二支持体への改良された積層方法であって、接着組成物が（a）0 より高い T g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ（アルキレンイミン）及び少なくとも 17 . 5 の親水親油バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤からなる安定な水性ポリマー組成物並びに（b）20 以下の T g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる改良方法。

30

態様 16 . 接着組成物を支持体の表面に適用することを含んでなる、その少なくとも 1 個の表面上に感圧接着剤の被覆を有する支持体の製造方法であって、接着組成物が（a）0 より高い T g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ（アルキレンイミン）及び少なくとも 17 . 5 の親水親油バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物並びに（b）0 以下の T g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる方法。

40

態様 17 . 支持体がポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルからなる群から選択される態様 16 に記載の方法。

態様 18 . 接着組成物を支持体の表面に適用することを含んでなる、その少なくとも 1 個の表面上に感圧接着剤の被覆を有する支持体の改良された製造方法であって、接着組成物が（a）0 より高い T g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ（アルキレンイミン）及び少なくとも 17 . 5 の親水親油バランス（HLB）を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物並びに（b）0 以下の T g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる改良方法。

態様 19 . 接着組成物に、有効量の、0 より高い T g を有し、アセトアセトキシ型官能性ポリマー、ポリ（アルキレンイミン）及び少なくとも 17 . 5 の親水親油バランス（

50

H L B) を有する非イオン性界面活性剤を含む安定な水性ポリマー組成物を添加することを含んでなる、接着組成物の剪断及び / 又は凝集の改良方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 ストックル, レベッカ レイド
アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングSPORT, キャトーバ ストリート 1138
- (72)発明者 レイノルズ, ピーター ウェブ
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングSPORT, キャントン ロード 878
- (72)発明者 スコット, デュアン アラン
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングSPORT, リバティー チャーチ ロード 149

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 国際公開第99/014275(WO, A1)
国際公開第99/014278(WO, A1)
特表平11-503777(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10