

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 3 月 3 日 (03.03.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/019368 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 151/06, 151/04, C08F 279/02 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/012016
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 20 日 (20.08.2004) (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (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2003-295887 2003 年 8 月 20 日 (20.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008455 東京都千代田区有楽町一丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 浩佑 (WATANABE, Kosuke) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県西頸城郡青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 金田 邦夫 (KANEDA, Kunio) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県西頸城郡青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 市川 憲三 (ICHIKAWA, Kenzo) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県西頸城郡青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CHLOROPRENE-BASED GRAFT ADHESIVE

(54) 発明の名称: クロロブレン系グラフト接着剤の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a chloroprene-based graft adhesive which has a regulated rate of organic-solvent volatilization. The process, which is for producing a chloroprene-based graft adhesive by graft-polymerizing methyl methacrylate with polychloroprene, is characterized in that the graft polymerization of methyl methacrylate with polychloroprene is conducted in an organic solvent (A) alone or a mixed solvent comprising the organic solvent (A), the solvent (A) and the mixed solvent being capable of dissolving the polychloroprene therein and having a boiling point or azeotropic point higher than 70°C, and other organic solvent (B) alone or a mixed solvent containing the organic solvent (B) is added to the resultant reaction mixture.

(57) 要約: 有機溶剤の揮発速度が調整されたクロロブレン系グラフト接着剤の製造方法を提供する。ポリクロロブレンに、メタクリル酸メチルをグラフト重合させたクロロブレン系グラフト接着剤を製造するに当り、ポリクロロブレンを溶解可能で、かつ沸点若しくは共沸点が 70°C より高い有機溶剤 A 単独若しくは有機溶剤 A を含む混合溶剤中でポリクロロブレンにメタクリル酸メチルをグラフト重合した後に、他の有機溶剤 B 単独又は有機溶剤 B を含む混合溶剤を加えることを特徴とするクロロブレン系グラフト接着剤の製造方法。

WO 2005/019368 A1

明 細 書

クロロプレン系グラフト接着剤の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、有機溶剤の揮発速度が調整されたクロロプレン系グラフト接着剤の製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] ポリクロロプレンにメタクリル酸メチルをグラフト重合したクロロプレン系グラフト接着剤は、合成皮革やプラスチック材料等に代表される難接着材料の接着剤として好適であり、特に靴製造業や鞆製造業等で広く使用されている。(例えば非特許文献1, 2参照)

しかしながら、従来の製造方法では、メタクリル酸メチル(以下MMAと称す)の重合率を制御するために70〜90℃でグラフト重合を行う必要があり、グラフト重合に使用可能な溶剤組成も共沸点の関係から限られてしまっていた。したがって、必然的に得られるグラフト接着剤の溶剤の揮発速度も制限されてしまっていた。

非特許文献1:接着の技術Vol. 21, No. 4(2002)通巻65号(第4頁;1. 3(2)項、第2段落)

非特許文献2:日本接着協会誌Vol. 20, No. 6(1984)(第34頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] 本発明は、かかる現状を鑑み、有機溶剤の揮発速度が調節されたクロロプレン系グラフト接着剤を供することを目的とし、その製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0004] 本発明は、ポリクロロプレンにメタクリル酸をグラフト重合させたクロロプレン系グラフト接着剤を製造するに当たり、ポリクロロプレンを溶解可能で、かつ沸点若しくは共沸点が70℃以上、好ましくは80℃以上である有機溶剤A単独若しくは有機溶剤Aを含む混合溶剤中で、ポリクロロプレンにメタクリル酸メチルをグラフト重合した後に、他の有機溶剤B単独又は有機溶剤Bを含む混合溶剤を加えてクロロプレン系グラフト接着剤

を製造することで、有機溶剤の揮発速度が調節できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0005] かくして、本発明は以下の要旨を有するものである。

(1) ポリクロロブレンにメタクリル酸メチルをグラフト重合させたクロロブレン系グラフト接着剤を製造するに当り、ポリクロロブレンを溶解可能で、かつ沸点若しくは共沸点が70℃より高い温度である有機溶剤A単独若しくは有機溶剤Aを含む混合溶剤中でポリクロロブレンにメタクリル酸メチルをグラフト重合した後に、他の有機溶剤B単独又は有機溶剤Bを含む混合溶剤を加えることを特徴とするクロロブレン系グラフト接着剤の製造方法。

(2) 有機溶剤Aの単独若しくは有機溶剤Aを含む混合溶剤の沸点又は共沸点が80℃以上である(1)に記載のクロロブレン系グラフト接着剤の製造方法。

(3) グラフト重合時に使用する有機溶剤Aの量が、全有機溶剤量の50～80質量%であり、かつグラフト重合後に加える有機溶剤Bの量が50～20質量%である(1)または(2)に記載のクロロブレン系グラフト接着剤の製造方法。

(4) グラフト共重合前のポリクロロブレンの固形分が15%以上である(1)～(3)の何れか一項に記載のクロロブレン系グラフト接着剤の製造方法。

(5) グラフト重合に使用されるポリクロロブレンが、ムーニー粘度MS(2+2, 5)100℃で40以下であるか、又は20℃での10%トルエン溶液の粘度で400mPa・s以下である(1)～(4)の何れか一項に記載のクロロブレン系グラフト接着剤の製造方法。

(6) グラフト重合の際の溶剤である有機溶剤Aが、トルエン及びメチルエチルケトンを含む混合溶剤である(1)～(5)の何れか一項に記載のクロロブレン系グラフト接着剤の製造方法。

(7) 粘度が1000～5000mPa・sであり、固形分が12～22%である(1)～(6)の何れか一項に記載されているクロロブレン系グラフト接着剤の製造方法によって得られたクロロブレン系グラフト接着剤。

発明の効果

[0006] クロロブレン系グラフト接着剤はグラフト重合温度の制約から使用できる有機溶剤が限られており、乾燥速度の制御が困難であった。本発明によれば、有機溶剤の揮発

速度が調整されたクロロプレン系グラフト接着剤が得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 本発明で云うポリクロロプレン(以下CRとも称す)とは、2-クロロ-1, 3-ブタジエン(以下クロロプレンと称す)の単独重合体、又はクロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体の共重合体のことである。

本発明では、単独重合体、共重合体の何れも使用可能であるが、接着強度の観点からは、クロロプレン単独重合体を用いた方が好ましい。

[0008] ここで、クロロプレンと共重合可能な単量体としては、例えば、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸又はそのエステル類、メタクリル酸又はそのエステル類等が挙げられ、必要に応じて2種類以上用いても構わない。

[0009] 本発明におけるCRの構造は、特に限定されるものではないが、重合温度、重合開始剤、連鎖移動剤、重合停止剤、最終重合率等を適切に選定、制御することで、分子量、分子量分布、分子末端構造、結晶化速度等を調整することが可能である。接着物性の観点からは、結晶化速度は早い方が好ましい。

[0010] また、後述する理由から、CRの分子量は低い方が好ましく、ムーニー粘度(MS(2+2.5)100℃)で40以下、更に好ましくはムーニー粘度で15〜35の範囲である。又は、20℃での10%トルエン溶液粘度で400mPa・s以下、好ましくは300mPa・s以下である。

[0011] 本発明のクロロプレン系グラフト接着剤を製造するに際しては、CRを有機溶剤A中に溶解せしめ、該系内でメタクリル酸メチル(以下、MMAとも称す)をCRへグラフト重合せしめる。

この際、MMAの添加量は特に限定するものではないが、CR100質量部に対し、MMA10〜100質量部が好ましく、より好ましくは30〜70質量部である。更に好ましくは50〜65質量部である。

[0012] MMAのグラフト重合は定法によって実施することが可能である。重合に使用される溶媒である有機溶剤Aは、CRの溶解度、グラフト重合温度を勘案して選択されるが、該有機溶剤A及び有機溶剤Aを含む混合溶剤の沸点若しくは共沸点は70℃より高

い温度であることが必須であり、好ましくは80℃以上である。沸点又は共沸点が70℃以下で溶剤の沸騰が生じる場合には、グラフト重合のMMA転化率を目的の範囲に制御することが、著しく困難になる。

- [0013] 使用される有機溶剤Aとしては、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン(MCH)等の飽和炭化水素類、メチルエチルケトン(以下MEKと称す)、酢酸エチル等の極性溶剤が使用可能であり、一般にはこれらを適当に混合して使用する。

重合温度の制御の観点からは、トルエンとMEKの組合せが最も好適であり、トルエン/MEKの体積比率は、好ましくは95/5〜20/80、特に好ましくは70/30〜30/70である。

- [0014] また、グラフト重合に使用する有機溶剤A又はその混合溶剤の量についても特に限定するものではないが、製品の固形分及び重合後に添加する有機溶剤B(以下、希釈溶剤とも称す)の量を勘案すると出来るだけ少ない方が好ましく、使用する全有機溶剤(有機溶剤Aと有機溶剤Bの合計量)に対し50〜80質量%であることが好ましい。

具体的な例を挙げると、CR100質量部当り、有機溶剤A200〜500質量部程度が好ましく、更に好ましくは300〜400質量部である。有機溶媒A中におけるグラフト重合前のCRの固形分が、好ましくは15%以上、更に好ましくは17%以上になるように調整するとよい。

有機溶剤Aの量が多過ぎる(CRの固形分が低すぎる)と製品粘度が低くなり過ぎるか、若しくは有機溶剤B(希釈溶剤)の量を低く抑えなければならぬため、クロロブレン系グラフト接着剤中の溶剤の揮発速度の調節が困難になってしまう。

有機溶剤Aの量が少な過ぎる(CRの固形分が高すぎる)と溶液の粘度が高くなり過ぎ、グラフト重合の温度制御が困難になるばかりでなく、装置的な負荷も増大し、結果的にグラフト重合を制御することが困難となる。

- [0015] グラフト重合の際には、重合系の溶液粘度の調節には使用する原料CRの粘度も大きな影響を及ぼす。したがって、上述した様に粘度の低いCRを用いた方が好ましい。

[0016] MMAのグラフト重合温度は特に限定されるものではないが、重合反応を円滑に行うために70〜90℃とすることが好ましい。更に好ましくは80〜90℃である。

重合の開始剤としては、特に限定されるものではないが、ベンゾイルパーオキシド(以下BPOと称す)に代表される有機過酸化化物、アゾビスイソブチロニトリルに代表されるアゾ化合物等が使用できる。グラフト反応効率を高めるためには有機過酸化化物の使用が好ましく、重合の制御の点からはBPOの使用が更に好適である。

過酸化化物の取り扱い易さ、及び重合の制御のし易さを考慮すると、BPOを使用し80〜85℃で重合することが最も推奨される。

[0017] MMAグラフト重合の重合率(MMAモノマーのMMAポリマーへの転化率)は、特に限定されるものではないが、接着強度の点からは30〜60%が好ましい。より好ましくは40〜50%である。

グラフト重合は、重合停止剤によって任意の重合率で停止することができるが、ここで用いる重合停止剤は特に限定されるものではなく、一般的な重合停止剤が使用可能である。具体的にはヒドロキノン、2, 6-ターシャリーブチルー4-メチルフェノール(以下BHTと称す)、フェノチアジン、ヒドロキシアミン等が例示される。

[0018] MMAグラフト反応終了後、グラフト重合液に対して有機溶剤Aとは異なる他の有機溶剤Bを添加し、最終接着剤中の有機溶剤の揮発速度を調節する。この際に添加する有機溶剤Bは特に限定されるものではなく、MMAグラフト重合液が目的とする揮発速度になる様に有機溶剤Bを選定すれば良い。

一般的に溶剤については、酢酸n-ブチルを基準とした場合の相対蒸発速度が知られており(例えば、接着大百科(1993)朝倉書店刊(第215頁;表15. 13)、本発明のクロロプレン系グラフト接着剤のような混合溶剤系についても個々の有機溶剤の数値からその蒸発速度を推算することが出来る。

また、本発明の方法でグラフト接着剤を製造することによる副次的な効果として、芳香族溶剤等の有害性溶剤の含有量を調整することも可能である。

[0019] 有機溶剤Bとしては、クロロプレン系グラフト接着剤の乾燥速度を遅くする場合には、相対蒸発速度が好ましくは240以下、特に好ましくは100以下の有機溶剤が好適である。その例としては、オクタン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、テ

トラヒドロナフタレン、テトラクロロエタン、ジイソブチルケトン、メチルブチルケトン、ブチルプロピオネート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、酢酸ブチル、N, N-ジメチルホルムアミド、これらの混合溶剤等が例示される。

また、クロロプレン系グラフト接着剤の乾燥速度を速くする有機溶剤Bとしては、相対蒸発速度が好ましくは250以上、特に好ましくは500以上の有機溶剤が好適である。その例としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、低沸点の工業用ガソリン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、これらの混合溶剤等が例示される。

[0020] このようにして本発明によれば、粘度が好ましくは1000〜5000mPa・s、特に好ましくは1500〜4000mPa・sであり、固形分が好ましくは12〜22%、特に好ましくは15〜20%である優れた特性を有するクロロプレン系グラフト接着剤が得られる。

本発明によって得られるクロロプレン系グラフト接着剤を実際に使用する場合、初期接着力、耐水接着力、粘着保持時間等の特性を、より実用的にバランスさせるために、粘着付与樹脂を添加することが好ましい。

粘着付与樹脂を配合する場合、その種類は特に限定されるものではない。具体的には、ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、 α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C5留分系石油樹脂、C9留分系石油樹脂、C5/C9留分系石油樹脂、DCPD系石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂などが挙げられる。接着強度、可使時間、粘着性等の接着物性のバランスの点からは、テルペンフェノール樹脂の使用が最も好ましい。

[0021] 本発明で得られるクロロプレン系グラフト接着剤には、上述した以外にも、要求性能に合わせて、硬化剤、金属酸化物、充填剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シランカップリング剤、塩素化ポリエチレン等を任意に添加することができる。

特に硬化剤の併用は、接着強度を大幅に向上できる点から好ましく、推奨される。この場合は、2液型接着剤としての利用となり、通常は硬化剤添加後の粘度上昇のため、可使時間に制限がある。そのため、硬化剤の添加は使用直前にすべきである。

実施例

[0022] 以下に、実施例及び比較例により本発明及びその効果を詳しく説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。なお、以下の説明において特に断りのない限り部および%は質量基準で表す。

[0023] [実験例1]

攪拌翼及びコンデンサーのセットされたガラス製反応器中で、CR(電気化学工業A-30/A-70の1/1ブレンド品、A-30:MS(2+2.5)100°C=20、A-70:MS(2+2.5)100°C=40)100部をトルエン150部、MEK250部の混合有機溶剤Aに溶解した。次いでMMA60部を加え、空気雰囲気中で、80°Cに保持した。

グラフト共重合前のCRの固形分を一般式(数1)によって算出したところ、17.86%であった。

[数1]

$$\text{固形分 (\%)} = \frac{\text{CR 仕込み量 (質量部)}}{\text{有機溶剤Aの量 (質量部) + MMA仕込み量 (質量部)}} \times 100$$

次に、重合開始剤として、BPO0.6部を加え、攪拌しながらグラフト重合反応を開始した。5時間反応させたところでBHT2.0部を加え、重合を停止し、クロロプレン系グラフト反応液を得た。得られたクロロプレン系グラフト反応液のMMAの転化率は45%、固形分22.8%であった。

また、得られたクロロプレン系グラフト反応液について、ブルックフィールド型粘度計を用い、25°C、12rpmでの粘度を測定したところ、14,500mPa・sであった。

尚、本実施例におけるCRの20°Cにおける10%トルエン溶液の粘度は、250mPa・sであった。

[0024] 得られたクロロプレン系グラフト反応液に有機溶剤B(希釈溶剤)としてシクロヘキサン200部添加し、揮発速度を速めたクロロプレン系グラフト接着剤とした。

得られたクロロプレン系グラフト接着剤について、有機溶剤の揮発速度試験を実施した。テフロン製シート上に接着剤4gを直径6cmの円形状に延ばし、23°C、湿度70

%雰囲気下での重量減少を一定時間ごとに測定した。測定結果より、固形分から推算される有機溶剂量の50%が揮発するまでの時間を求め、揮発速度の比較を行った。

- [0025] 次に、このグラフト接着剤へ硬化剤としてデスモジュールRFE (Bayer社製; ポリイソシアネート硬化剤、固形分27%) 3部を添加し、良く混ぜ合わせた後、PVC合成皮革シート(25mm×100mm) 2枚の片側6割(25×60mm)に、200g/m²塗布した。30分乾燥後、シートを貼り合わせ、養生7日後、常態強度を測定した。

常態強度は、引張試験機により、23℃雰囲気下、引張速度50mm/minにて、T型剥離強度を測定した。

- [0026] 実施例2

実験例1で得られたクロロプレン系グラフト反応液に、有機溶剤B(希釈溶剤)としてn-オクタン100部とキシレン100部を添加し、揮発速度を遅くしたクロロプレン系グラフト接着剤とした。それ以外は、実施例1と同様に試験を実施した。

実施例3

攪拌翼及びコンデンサーのセットされたガラス製反応器中で、CR(電気化学工業D CR-10:MS(2+2.5) 100℃=30) 100部をトルエン150部、MEK250部の混合有機溶剤Aに溶解した。次いでMMA60部を加え、空気雰囲気中で、80℃に保持した。

グラフト共重合前のCRの固形分を実施例1と同様に算出したところ、17.86%であった。

次に、重合開始剤としてBPO0.6部を加え、攪拌しながらグラフト重合反応を開始した。5時間反応させたところでBHT2.0部を加え、重合を停止し、クロロプレン系グラフト反応液を得た。得られたクロロプレン系グラフト反応液のMMAの転化率は46%、固形分22.8%であった。

また、得られたクロロプレン系グラフト反応液について、ブルックフィールド型粘度計を用い、25℃、12rpmでの粘度を測定したところ、15,000mPa・sであった。

尚、本実施例におけるCRの20℃における10%トルエン溶液の粘度は、240mPa・sであった。

得られたクロロプレン系グラフト反応液に有機溶剤B(希釈溶剤)としてシクロヘキサン200部を添加して、揮発速度を遅くしたクロロプレン系グラフト接着剤とし、実施例1と同様に試験を実施した。

[0027] 比較例1

攪拌翼及びコンデンサーのセットされたガラス製反応器中で、CR(電気化学工業A-90、A-90:MS(2+2.5)100°C=48)100部をトルエン400部、MEK200部の混合溶剤に溶解した。次いでMMA60部を加え、空気雰囲気中で、80°Cに保持した。

グラフト共重合前のCRの固形分を実施例1と同様に算出したところ、13.16%であった。

次に、重合開始剤としてBPO0.55部を加え、攪拌しながらグラフト重合反応を開始した。5時間反応させたところでBHT2.0部を加え、重合を停止した。MMAの転化率は44%、固形分16.7%であった。

また、得られた重合溶液について、ブルックフィールド型粘度計を用い、25°C、12rpmでの粘度を測定したところ、4,200mPa・sであった。

尚、本比較例におけるCRの20°Cにおける10%トルエン溶液の粘度は、550mPa・sであった。

[0028] 得られたグラフト反応液をそのままグラフト接着剤として用い、それ以外は実施例1と同様に試験を行った。

[0029] 比較例2

攪拌翼及びコンデンサーのセットされたガラス製反応器中で、CR(電気化学工業A-90)100部をトルエン150部、MEK250部、シクロヘキサン200部の混合溶剤に溶解した。次いでMMA60部を加え、空気雰囲気中で、70°Cに保持した。

グラフト共重合前のCRの固形分を実施例1と同様に算出したところ、13.16%であった。

次に、重合開始剤として、BPO0.6部を加え、攪拌しながらグラフト重合反応を開始した。5時間反応させたところでBHT2.0部を加え、重合を停止した。MMAの転化率は10%、固形分14.0%であった。

また、得られた重合溶液について、ブルックフィールド型粘度計を用い、25°C、12r

pmでの粘度を測定したところ、800mPa・sであった。

尚、重合時間を8時間まで延長した場合にも、MMAの添加率は22%であり、目標の40〜50%には到達しなかった。

尚、本比較例におけるCRの20℃における10%トルエン溶液の粘度は、比較例1と同じく550mPa・sであった。

[0030] 上記で得られたグラフト反応液をそのままグラフト接着剤として用い、それ以外は実施例1と同様に試験を行った。

試験の結果は表1にまとめて示した。表1から判る通り、本発明の方法によれば、接着物性に悪影響を及ぼすことなく、ポリクロロプレン系グラフト接着剤に使用する有機溶剤の揮発速度を任意に調節可能である。

[0031] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
使用ポリマー	A-30/A-70	A-30/A-70	DCR-10	A-90	A-90
ムーニー粘度	20/40	20/40	30	48	48
10%トルエン溶液粘度 [mPa・s]	250	250	240	550	550
重合処方 [質量部]					
CR	100	100	100	100	100
MMA	60	60	60	60	60
トルエン	150	150	150	400	150
MEK	250	250	250	200	250
シクロヘキサン	—	—	—	—	200
重合開始剤BPO	0.6	0.6	0.6	0.55	0.6
重合前の固形分 [%]	17.86	17.86	17.86	13.16	13.16
重合結果					
重合温度 [°C]	80	80	80	80	70
粘度(25°C) [mPa・s]	14500	14500	15000	4200	800
MMA重合率 [%]	45	45	46	44	10
固形分 [%]	22.8	22.8	22.8	16.7	14.0
希釈有機溶剤 [質量部]					
シクロヘキサン	200	—	200	—	—
キシレン	—	100	—	—	—
n-オクタン	—	100	—	—	—
接着剤物性					
粘度(25°C) [mPa・s]	1600	1800	1700	4200	800
固形分 [%]	16.8	16.8	16.8	16.7	14.0
揮発速度					
50%揮発時間 [分]	26	50	26	45	30
接着特性					
常態強度 [N/mm]	1.4	1.4	1.5	1.5	0.4

産業上の利用可能性

[0032] 本発明の製造方法によって得られたクロロプレン系グラフト接着剤の用途は特に限定されるものではなく、種々の分野で好適に用いられるが、特にポリ塩化ビニル製やポリウレタン製の合成皮革や、ラバー、プラスチック素材等の難接着な被着体を接

着するのに好適であり、靴製造業や鞆製造業における接着剤として有用に使用される。

また、本発明で得られるグラフト接着剤は、プライマーとしての使用も可能である。この場合には接着剤として使用する場合よりも固形分を低くして使用するのが一般的であることから、溶剤の揮発速度の制御は接着剤としての使用の場合以上に重要であり、本発明が有用に使用し得る。

請求の範囲

- [1] ポリクロロプレンにメタクリル酸メチルをグラフト重合させたクロロプレン系グラフト接着剤を製造するに当り、ポリクロロプレンを溶解可能で、かつ沸点若しくは共沸点が70°Cより高い有機溶剤A単独若しくは有機溶剤Aを含む混合溶剤中でポリクロロプレンにメタクリル酸メチルをグラフト重合した後に、他の有機溶剤B単独又は有機溶剤Bを含む混合溶剤を加えることを特徴とするクロロプレン系グラフト接着剤の製造方法。
- [2] 有機溶剤Aの単独若しくは有機溶剤Aを含む混合溶剤の沸点又は共沸点が80°C以上である請求項1に記載のクロロプレン系グラフト接着剤の製造方法。
- [3] グラフト重合時に使用する有機溶剤Aの量が、全有機溶剤量の50〜80質量%であり、かつグラフト重合後に加える有機溶剤Bの量が50〜20質量%である請求項1又は2に記載のクロロプレン系グラフト接着剤の製造方法。
- [4] グラフト共重合前のポリクロロプレンの固形分が15%以上である請求項1〜3の何れか一項に記載のクロロプレン系グラフト接着剤の製造方法。
- [5] グラフト重合に使用されるポリクロロプレンが、ムーニー粘度MS (2+2.5) 100°Cで40以下であるか、又は20°Cでの10%トルエン溶液の粘度で400mPa・s以下である請求項1〜4の何れか一項に記載のクロロプレン系グラフト接着剤の製造方法。
- [6] グラフト重合の際の溶剤である有機溶剤Aが、トルエン及びメチルエチルケトンを含む混合溶剤である請求項1〜5の何れか一項に記載のクロロプレン系グラフト接着剤の製造方法。
- [7] 粘度が1000〜5000mPa・sであり、固形分が12〜22%である請求項1〜6の何れか一項に記載される製造方法で得られたクロロプレン系グラフト接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09J151/06, C09J151/04, C08F279/02

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)

Int.Cl.⁷ C09J151/06, C09J151/04, C08F279/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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.
Y	JP 5-86347 A (Aica Kogyo Co., Ltd.), 06 April, 1993 (06.04.93), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1-7
Y	JP 6-256742 A (Nogawa Chemical Kabushiki Kaisha), 13 September, 1994 (13.09.94), Claims; Par. Nos. [0012] to [0013] (Family: none)	1-7
A	JP 2-286771 A (Tosoh Corp.), 26 November, 1990 (26.11.90), Claims; page 2, upper left column; page 3, lower right column to page 4, upper left column (Family: none)	1-7

☒ 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
17 September, 2004 (17.09.04)Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012016

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 2-265910 A (Tosoh Corp.), 30 October, 1990 (30.10.90), Claims; page 2, lower left column; page 4, upper left column to upper right column (Family: none)	1-7
A	JP 1-123882 A (Tosoh Corp.), 16 May, 1989 (16.05.89), Claims; page 2, upper right column to lower left column (Family: none)	1-7
A	JP 50-124939 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 01 October, 1975 (01.10.75), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 55-139409 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 October, 1980 (31.10.80), Claims; page 4, upper left column to upper right column (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J151/06, C09J151/04, C08F279/02

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. Cl⁷ C09J151/06, C09J151/04, C08F279/02

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 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004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 請求の範囲の番号
Y	J P 5-86347 A (アイカ工業株式会社) 1993. 04. 06, 特許請求の範囲, 【0014】 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 6-256742 A (ノガワケミカル株式会社) 1994. 09. 13, 特許請求の範囲, 【0012】-【0013】 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 2-286771 A (東ソー株式会社) 1990. 11. 26, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄, 第3頁右下欄-第4頁左上	1-7

☒ 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

17. 09. 2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

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)

橋本 栄和

4V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求の範囲の番号
	欄 (ファミリーなし)	
A	J P 2-265910 A (東ソー株式会社) 1990. 10. 30, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄, 第4頁左上欄-右上欄 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 1-123882 A (東ソー株式会社) 1989. 05. 16, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄-左下欄 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 50-124939 A (電気化学工業株式会社) 1975. 10. 01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 55-139409 A (電気化学工業株式会社) 1980. 10. 31, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄-右上欄 (ファミリーなし)	1-7