

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4609788号  
(P4609788)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl.		F I
C09J 123/08	(2006.01)	C09J 123/08
C09J 131/04	(2006.01)	C09J 131/04
C09J 4/02	(2006.01)	C09J 4/02
C09J 5/02	(2006.01)	C09J 5/02
C08L 23/08	(2006.01)	C08L 23/08

請求項の数 13 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-418619 (P2003-418619)  
 (22) 出願日 平成15年12月16日(2003.12.16)  
 (65) 公開番号 特開2005-179400 (P2005-179400A)  
 (43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)  
 審査請求日 平成18年12月6日(2006.12.6)

(73) 特許権者 000005887  
 三井化学株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
 (74) 代理人 110001070  
 特許業務法人 S S I N P A T  
 (74) 代理人 100103218  
 弁理士 牧村 浩次  
 (74) 代理人 100107043  
 弁理士 高畑 ちより  
 (74) 代理人 100110917  
 弁理士 鈴木 亨  
 (72) 発明者 松坂 康弘  
 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番  
 85号 三井武田ケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水系分散体およびその製造方法、ならびにエチレン・α-オレフィン共重合体からなる成型体の接着方法

(57) 【特許請求の範囲】

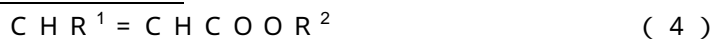
【請求項1】

(A) エチレン・ - オレフィン共重合体、(B) エチレン・酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物のカルボキシル変性樹脂であるエチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体、(C) 光重合開始剤および(D) エチレン性不飽和モノマーとして、下記式(4)で表される(メタ)アクリレートおよび下記式(8)で表される(メタ)アクリレートを含み、  
前記共重合体(A) 100重量部に対して、前記変性体(B)を5~500重量部含み

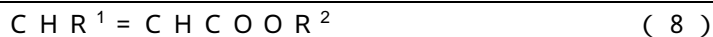
前記共重合体(A)と前記変性体(B)の合計100重量部に対して、光重合開始剤(C)を5~1000重量部含み、かつ、

前記共重合体(A)と前記変性体(B)の合計100重量部に対して、前記モノマー(D)を50~5000重量部含む

ことを特徴とする水系分散体。



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>は炭素数6~16の炭化水素基である)。



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>はヒドロキシル基を有し、かつ炭素数2~5の炭化水素基を有する基である)。

【請求項2】

(E) エチレン・酢酸ビニル共重合体および(F) 非水系有機溶媒をさらに含有し、

前記共重合体 ( A ) 1 0 0 重量部に対して、前記共重合体 ( E ) を 0 ~ 5 0 0 重量部含むことを特徴とする請求項 1 に記載の水系分散体。

【請求項 3】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 ( A ) が、  
 ( i ) エチレンと炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンとから得られる共重合体であり、  
 ( ii ) A S T M D 1 5 0 5 に準拠して測定された密度 ( 2 3 ) が 0 . 8 5 7 ~ 0 . 9 1 0 g / c m <sup>3</sup> の範囲にあり、  
 ( iii ) A S T M D 1 2 3 8 に準拠して測定された、 1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重におけるメルトフローレート ( M F R ( 2 . 1 6 ) ) が、 0 . 1 ~ 4 0 g / 1 0 分の範囲にあり、  
 ( iv ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定された、重量平均分子量 ( M w ) と数平均分子量 ( M n ) との比 ( M w / M n ) が 1 . 5 ~ 3 . 0 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の水系分散体。

10

【請求項 4】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 ( A ) が、  
 ( v ) A S T M D 1 2 3 8 に準拠して測定された、 1 9 0 、 1 0 k g 荷重におけるメルトフローレート ( M F R ( 1 0 ) ) と 1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重におけるメルトフローレート ( M F R ( 2 . 1 6 ) ) との比 ( M F R ( 1 0 ) / M F R ( 2 . 1 6 ) ) が下記式 ( 1 ) および ( 2 ) の関係を満たし、

$$M F R ( 1 0 ) / M F R ( 2 . 1 6 ) \leq 6 . 0 \quad ( 1 )$$

$$M w / M n + 5 . 0 \leq M F R ( 1 0 ) / M F R ( 2 . 1 6 ) \quad ( 2 )$$

( 式中、 M w は重量平均分子量、 M n は数平均分子量を示す。 )

( vi ) <sup>13</sup> C - N M R スペクトルにおける T<sub>1</sub> に対する T<sub>2</sub> の強度比 ( T<sub>1</sub> / T<sub>2</sub> ) が 0 . 5 以下であり、

( vii ) 下記式 ( 3 )

$$B = [ P O E ] / ( 2 [ P E ] [ P O ] ) \quad ( 3 )$$

( 式中、 [ P E ] は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位のマール分率、 [ P O ] は共重合体中の - オレフィンから誘導される構成単位のマール分率、 [ P O E ] は共重合体中の全ダイアド ( d y a d ) 連鎖に対するエチレン・ - オレフィン連鎖数の割合である ) から算出される B 値が 0 . 9 ~ 1 . 5 の範囲にある

30

ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 一項 に記載の水系分散体。

【請求項 5】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 ( A ) が、エチレン・ 1 - ブテン共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 一項 に記載の水系分散体。

【請求項 6】

前記非水系有機溶媒 ( F ) は沸点が 1 0 0 以上の有機溶媒であることを特徴とする請求項 2 に記載の水系分散体。

【請求項 7】

エチレン・ - オレフィン共重合体 ( A ) 1 0 0 重量部に対して、エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体 ( B ) を 1 0 ~ 3 0 0 重量部、エチレン・酢酸ビニル共重合体 ( E ) を 0 ~ 2 0 0 重量部含有することを特徴とする請求項 2 に記載の水系分散体。

40

【請求項 8】

少なくとも、 ( A ) エチレン・ - オレフィン共重合体、 ( B ) エチレン・酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物のカルボキシル変性樹脂であるエチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体、 ( C ) 光重合開始剤および ( D ) エチレン性不飽和モノマーとして、下記式 ( 4 ) で表される ( メタ ) アクリレートおよび下記式 ( 8 ) で表される ( メタ ) アクリレートを、前記共重合体 ( A ) 1 0 0 重量部に対して、前記変性体 ( B ) を 5 ~ 5 0 0 重量部、前記共重合体 ( A ) と前記変性体 ( B ) の合計 1 0 0 重量部に対して、光重合開始剤 ( C ) を 5 ~ 1 0 0 0 重量部、前記共重合体 ( A ) と前記変性体 ( B ) の合計 1 0 0 重量部に対して、前記モノマー ( D ) を 5 0 ~ 5 0 0 0 重量部で、 ( F ) 非水系有機溶媒に溶解ま

50

たは分散させて油滴成分を調製し、

該油滴成分を ( G ) 界面活性剤を用いて水中に分散させることを特徴とする水系分散体の製造方法。



(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基、 $R^2$ は炭素数6～16の炭化水素基である)。



(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基、 $R^2$ はヒドロキシル基を有し、かつ炭素数2～5の炭化水素基を有する基である)。

【請求項9】

請求項1～7のいずれか一項に記載の水系分散体を含有することを特徴とする接着性組成物。 10

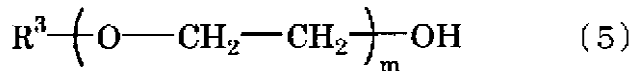
【請求項10】

請求項1～7のいずれか一項に記載の水系分散体を含有するUV硬化型水系エマルション組成物からなるエチレン・ - オレフィン共重合体用プライマーを用いてエチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体を接着することを特徴とするの接着方法。

【請求項11】

下記式(5)

【化1】



20

(式中、 $R^3$ は、脂肪族または芳香族炭化水素基であり、かつ、 $R^3$ の炭素数は4～35の範囲にあり、 $m$ は5～20である)

および下記式(6)



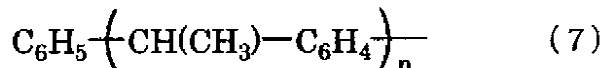
(式中、 $R^4$ は、脂肪族または芳香族炭化水素基であり、かつ、 $R^4$ の炭素数は4～25の範囲にある)

で表される界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤を含む洗浄剤用組成物を用いてエチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体を洗浄した後、前記UV硬化型水系エマルション組成物を塗布してエチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体を接着することを特徴とする請求項10に記載の接着方法。 30

【請求項12】

前記式(5)中の $R^3$ が、下記式(7)

【化2】



(式中、 $n$ は0～3である)

で表されるスチレン化フェニル基であることを特徴とする請求項11に記載の接着方法。

【請求項13】

前記洗浄剤用組成物が、さらにビルダーを含有することを特徴とする請求項11または12に記載の接着方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水系分散体およびこれを含有する接着剤やプライマーなどの接着性組成物、ならびにこれらを用いたエチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体の接着方法に関する。

【背景技術】

【0002】

低比重すなわち軽量、かつ、柔軟で、機械強度の高い製品を得るために架橋発泡体を用 50

いる技術は、建築内外装材、内装材やドアガラス等々の自動車部品、包装材料、日用品等の幅広い分野で用いられている。軽量化のために樹脂を発泡させただけでは、機械強度の低下を招くため、この架橋発泡体では、樹脂の架橋反応により分子鎖を結合させることにより機械強度の低下を抑制し、かつ発泡により軽量化を達成している。

【 0 0 0 3 】

履物や、履物用部品たとえばスポーツシューズ等の靴底（主にミッドソール）には、軽量で、長期間の使用による変形を抑え、かつ過酷な使用条件に耐え得る機械強度、反撥弾性を有する材料が求められており、このような分野にも樹脂の架橋発泡体は使用されている。

【 0 0 0 4 】

たとえば、靴底にはエチレン・酢酸ビニル共重合体組成物を用いて成形される架橋発泡体が広く使用されているが、この架橋発泡体は、比重が高く、かつ圧縮永久歪みが大きいため、重く、かつ長期の使用により靴底が圧縮されて反撥弾性等の機械強度が失われていくという問題があった。

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 には、アスカー C 硬度が 20 ~ 80 の範囲内で、かつ低比重で永久圧縮歪（CS）が小さく、しかも引張強度特性、引裂強度特性および反撥弾性に優れたエチレン・オレフィン共重合体の非架橋発泡体および架橋発泡体が開示されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、このエチレン・オレフィン共重合体の架橋発泡体からなる成型体は、成型体自体の物理特性は優れているものの、構成する樹脂の構造に由来して極性が小さく、他の材料と組み合わせると靴等の製品を製造した場合、接着不良等を引き起こすことがあった。

【 0 0 0 7 】

一方、従来から、プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックフォーム、繊維、合成皮革、金属等の各種の成型品を接着するための接着性組成物として、有機溶剤系接着剤が広く使用されてきた。

【 0 0 0 8 】

有機溶剤系接着剤は、比較的硬質の成型品に対しても高い接着性を有し、種々の用途に使用されている。しかし、引火の危険性や環境衛生上あまり好ましいものではないため、近年、有機溶剤系接着剤に代えて水系接着剤が開発されるようになってきており、靴の製造においても水系接着剤や水系プライマーが求められるようになってきた。

【 0 0 0 9 】

水系接着剤としてはエチレン・酢酸ビニル共重合体を含む水系エマルジョンからなる接着性組成物が知られている。たとえば、特許文献 2 には、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物のカルボキシル変性樹脂と界面活性剤とを含有する水系エマルジョン組成物が開示されている。より具体的には、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物のカルボキシル変性樹脂を界面活性剤によって水に乳化し、必要に応じて、エチレン性不飽和モノマーや光重合開始剤を含有した接着性組成物が記載されている。この接着性組成物は、広範な材料に対して高い接着強度を有し、成型品などであっても良好に接着できることが記載されている。

【 0 0 1 0 】

また、特許文献 3 には、エチレン・酢酸ビニル共重合体またはその変性樹脂、光重合開始剤およびエチレン性不飽和モノマーを内包するミセルが水中に分散している水系エマルジョン組成物が開示されている。このエマルジョン組成物が表面の極性が低い被着体に対して十分な接着性能を発現することができ、さらにエマルジョンの安定性が良好で機械的安定性、貯蔵安定性の向上を図ることができることも開示されている。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、特許文献 2 に記載された接着性組成物や特許文献 3 に記載された水系エマルジョン組成物は、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの極性の高い共重合体からなる

10

20

30

40

50

成型体については高い接着強度を示すが、たとえば、特許文献1に記載されたエチレン・  
 -オレフィン共重合体などの極性の低い成型体については十分な接着性を発現させることは困難であった。このため、エチレン・  
 -オレフィン共重合体の成型体には、依然として有機溶剤系接着剤が使用されており、エチレン・  
 -オレフィン共重合体などの極性の低い共重合体からなる成型体について高い接着強度を示す水系接着剤や水系プライマーの開発が求められてきた。

【特許文献1】特開2000-344924号公報

【特許文献2】ヨーロッパ公開特許公報EP1106628A1号

【特許文献3】特開2003-113207号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、様々な成型体、特にエチレン・  
 -オレフィン共重合体などの極性の低い共重合体からなる成型体に対して高い接着強度を有し、接着初期から十分な接着強度を発現させることができ、さらに保存安定性や機械的安定性に優れた水系分散体およびこの水系分散体を含有する接着性組成物を提供することを課題としている。また、エチレン・  
 -オレフィン共重合体からなる成型体を高い接着強度で接着する方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

20

本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究し、エチレン・  
 -オレフィン共重合体とエチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体とを含有する水系分散体が、エチレン・  
 -オレフィン共重合体からなる成型体に対して高い接着強度を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明にかかる水系分散体は、(A)エチレン・  
 -オレフィン共重合体、(B)エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体、(C)光重合開始剤および(D)エチレン性不飽和モノマーを含むことを特徴としている。この水系分散体は、(E)エチレン・酢酸ビニル共重合体および(F)非水系有機溶媒をさらに含有することが好ましい。

【0015】

30

前記エチレン・  
 -オレフィン共重合体(A)は、  
 (i)エチレンと炭素数3~20の  
 -オレフィンとから得られる共重合体であり、  
 (ii)ASTM D1505に準拠して測定された密度(23 )が0.857~0.910g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、  
 (iii)ASTM D1238に準拠して測定された、190、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR(2.16))が、0.1~40g/10分の範囲にあり、  
 (iv)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定された、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.5~3.0の範囲にあることが好ましい。

40

【0016】

前記エチレン・  
 -オレフィン共重合体(A)は、  
 (iv)ASTM D1238に準拠して測定された、190、10kg荷重におけるメルトフローレート(MFR(10))と190、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR(2.16))との比(MFR(10)/MFR(2.16))が下記式(1)および(2)の関係を満たし、

$$MFR(10)/MFR(2.16) \geq 6.0 \quad (1)$$

$$Mw/Mn + 5.0 \leq MFR(10)/MFR(2.16) \quad (2)$$

(式中、Mwは重量平均分子量、Mnは数平均分子量を示す。)

(v)<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるT<sub>1</sub>に対するT<sub>2</sub>の強度比(T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>)

50

)が0.5以下であり、

(vi)下記式(3)

$$B = [POE] / (2[PE][PO]) \quad (3)$$

(式中、[PE]は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位のマール分率、[PO]は共重合体中の $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位のマール分率、[POE]は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン $\cdot$  $\alpha$ -オレフィン連鎖数の割合である)

から算出されるB値が0.9~1.5の範囲にあることが好ましい。

【0017】

前記エチレン $\cdot$  $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)は、エチレン $\cdot$ 1-ブテン共重合体であることが好ましい。

【0018】

前記エチレン $\cdot$ 酢酸ビニル共重合体の変性体(B)はエチレン $\cdot$ 酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物のカルボキシル変性樹脂であることが好ましい。

【0019】

前記エチレン性不飽和モノマー(D)は(メタ)アクリレートであることが好ましい。

【0020】

前記(メタ)アクリレートは、下記式(4)



(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基、 $R^2$ は炭素数6~16の炭化水素基である。)で表される(メタ)アクリレートを少なくとも含有することが好ましい。

【0021】

前記非水系有機溶媒(F)は沸点が100以上有機溶媒であることが好ましい。

【0022】

前記水系分散体は、エチレン $\cdot$  $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)100重量部に対して、エチレン $\cdot$ 酢酸ビニル共重合体の変性体(B)を10~300重量部、エチレン $\cdot$ 酢酸ビニル共重合体(E)を0~200重量部含有することが好ましい。

【0023】

本発明に係る水系分散体の製造方法は、少なくとも、(A)エチレン $\cdot$  $\alpha$ -オレフィン共重合体、(B)エチレン $\cdot$ 酢酸ビニル共重合体の変性体、(C)光重合開始剤および(D)エチレン性不飽和モノマーを(F)非水系有機溶媒に溶解または分散させて油滴成分を調製し、該油滴成分を(G)界面活性剤を用いて水中に分散させることを特徴としている。

【0024】

本発明に係る接着性組成物は上記水系分散体を含有することを特徴としている。

【0025】

本発明に係る接着方法は、UV硬化型水系エマルション組成物からなるエチレン $\cdot$  $\alpha$ -オレフィン共重合体用プライマーを用いてエチレン $\cdot$  $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる成型体を接着することを特徴としている。

【0026】

前記UV硬化型水系エマルション組成物は上記水系分散体を含有することが好ましい。

【0027】

本発明に係る接着方法は、

下記式(5)

【0028】

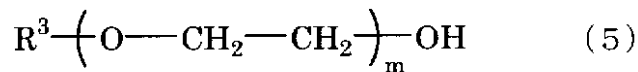
10

20

30

40

## 【化3】

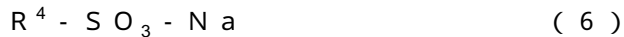


## 【0029】

(式中、 $R^3$ は炭素数4～35の脂肪族および/芳香族炭化水素基であり、 $m$ は5～20である)

10

および下記式(6)



(式中、 $R^4$ は炭素数4～25の脂肪族および/芳香族炭化水素基である)

で表される界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤を含む洗浄剤用組成物を用いてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる成型体を洗浄した後、前記UV硬化型水系エマルジョン組成物を塗布してエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる成型体を接着することが好ましい。

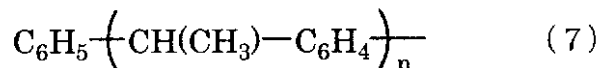
## 【0030】

前記式(5)中の $R^3$ は、下記式(7)

## 【0031】

20

## 【化4】



## 【0032】

(式中、 $n$ は0～4である)

で表されるスチレン化フェニル基であることが好ましい。

## 【0033】

30

前記洗浄剤用組成物は、さらにビルダーを含有することが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0034】

本発明の水系分散体は、プライマーや接着剤などの接着性組成物として好適に用いることができ、広範な材料に対して高い接着強度を有する。特に、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる成型体に対して高い接着強度を得ることが出来る。また、この接着性組成物では、被着体、とりわけ表面の極性が低い被着体にたいしても十分な濡れ性を確保して、十分な接着性能を発現させることができる。この水系分散体は、水系であるため、引火の危険が少なく、良好な衛生環境を得ることができる。さらに、この水系分散体が水系エマルジョン組成物である場合、エマルジョンの安定性が良好で、機械的安定性および貯蔵安定性の向上を図ることができる。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0035】

## &lt;水系分散体&gt;

本発明に係る水系分散体は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)、エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体(B)、光重合開始剤(C)およびエチレン性不飽和モノマー(D)を含む水系分散体であり、必要に応じて、エチレン・酢酸ビニル共重合体(E)および非水系有機溶媒(F)をさらに含有する。

## 【0036】

まず、本発明に用いられる成分(A)～(F)について説明する。

50

## 【0037】

(A) エチレン・ - オレフィン共重合体：

本発明に用いられるエチレン・ - オレフィン共重合体(A)は、エチレンと炭素原子数3~20の - オレフィンとから得られる非晶性もしくは低結晶性のランダムまたはブロック共重合体が好ましい。このようなエチレン・ - オレフィン共重合体(A)としては、(i)密度(23)が通常0.857~0.910 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.860~0.905 g/cm<sup>3</sup>であり、(ii)メルトフローレート(MFR、190、荷重2.16 kg)が通常0.1~40 g/10分、好ましくは0.5~20 g/10分である軟質のエチレン・ - オレフィン共重合体が望ましい。なお、密度はASTM D1505に準拠して23で測定される値であり、メルトフローレート(MFR)はASTM D1238に準拠して、190、荷重2.16 kgで測定される値である。

10

## 【0038】

このエチレン・ - オレフィン共重合体(A)は、(iii)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が好ましくは1.5~3.0、より好ましくは1.7~2.5の範囲にある。なお、MwおよびMnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、カラム：TSK GNHHT、カラム温度：140、移動相：オルトジクロロベンゼン、流量：1.0 mL/min、試料濃度：0.1重量%、注入量：400 μLの条件で測定され、ポリスチレンにより換算した値である。Mw/Mnが上記範囲にあるエチレン・ - オレフィン共重合体(A)を含有する水系分散体を含有する接着性組成物は、エチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体に対して高い接着性を示す。このようなエチレン・ - オレフィン共重合体(A)は、通常エラストマーとしての性質を示す。

20

## 【0039】

また、エチレン・ - オレフィン共重合体(A)は、(iv)ASTM D1238に準拠して測定された、190、10 kg荷重におけるメルトフローレート(MFR(10))と190、2.16 kg荷重におけるメルトフローレート(MFR(2.16))との比(MFR(10)/MFR(2.16))が下記式(1)

$$\text{MFR}(10) / \text{MFR}(2.16) \leq 6.0 \quad (1)$$

好ましくは下記式(1)'

$$7.0 \leq \text{MFR}(10) / \text{MFR}(2.16) \leq 15.0 \quad (1)'$$

の関係を満たし、かつ下記式(2)

$$\text{Mw} / \text{Mn} + 5.0 \leq \text{MFR}(10) / \text{MFR}(2.16) \quad (2)$$

(式中、Mwは重量平均分子量、Mnは数平均分子量を示す。)

の関係を満たすことが好ましい。MFR(10)/MFR(2.16)が上記関係式を満たすエチレン・ - オレフィン共重合体(A)を含有する水系分散体を含有する接着性組成物は、エチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体に対して高い接着性を示す。

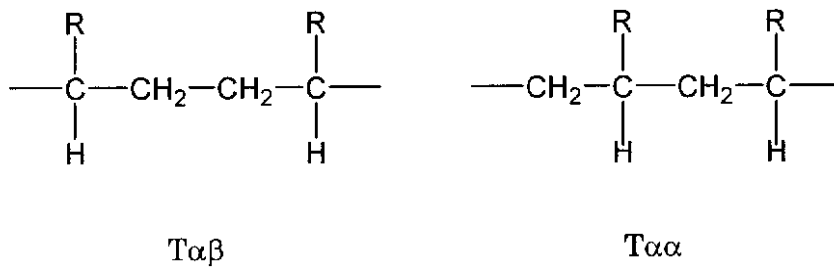
## 【0040】

エチレン・ - オレフィン共重合体(A)は、(v)<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるT<sub>1</sub>に対するT<sub>2</sub>の強度比(T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>)が好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下である。なお、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおけるT<sub>1</sub>およびT<sub>2</sub>は、炭素原子数3以上の - オレフィンから誘導される単位中のCH<sub>2</sub>のピーク強度であり、下記に示すように第3級炭素に対する位置が異なる2種類のCH<sub>2</sub>を意味する。

40

## 【0041】

## 【化5】



10

## 【0042】

上記 T $\alpha\beta$  / T $\alpha\alpha$  強度比は、下記の方法により求めることができる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A) の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定装置 (たとえば、日本電子 (株) 製 JEOL-GX270) を用いて測定する。試料濃度が 5 重量% になるように調整されたヘキサクロロブタジエン / d $^6$ -ベンゼン = 2 / 1 (体積比) の混合溶液を用いて、67.8 MHz、25℃、d $^6$ -ベンゼン (128 ppm) 基準の条件で測定する。測定された  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを、リンデマンアダムスの提案 (Analysis Chemistry 43, p1245(1971))、J.C.Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C 29, 201(1989)) に従って解析し、T $\alpha\beta$  / T $\alpha\alpha$  強度比を求める。

20

## 【0043】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A) は、(vi) 下記式 (3)

$$B = [POE] / (2[PE][PO]) \quad (3)$$

(式中、[PE] は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位のマール分率、[PO] は共重合体中の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位のマール分率、[POE] は共重合体中の全ダイアド (dyad) 連鎖に対するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン連鎖数の割合である)

から算出される B 値が 0.9 ~ 1.5 の範囲にあることが好ましい。なお、[PE]、[PO] および [POE] はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A) の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルから求めることができる。

30

## 【0044】

この B 値は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体中のエチレンと炭素数 3 ~ 10 の  $\alpha$ -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J.Ray (Macromolecules, 10, 773(1977)) らの報告に基づいて求めることができる。B 値が大きいほど、エチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンのブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび  $\alpha$ -オレフィンの分布が一様であり、共重合ゴムの組成分布が狭いことを示している。なお、B 値が 1.0 よりも小さくなるほどエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の組成分布は広くなり、取扱性が悪化するなどの問題がある。

## 【0045】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A) は、X線回折法により測定される結晶化度が通常 40% 以下、好ましくは 30% 以下であることが好ましい。

40

## 【0046】

このようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A) は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いてエチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる、従来公知の方法により製造することができる。

## 【0047】

炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。これらのうち、炭素原子数 3 ~ 1

50

0の - オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンが好ましい。また、これらの - オレフィン、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0048】

エチレン・ - オレフィン共重合体(A)は、エチレンから導かれる単位を75~95モル%の量で、炭素原子数3~20の - オレフィンから導かれる単位を5~25モル%の量で含有していることが望ましい。エチレン・ - オレフィン共重合体(A)は、これらの単位の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

【0049】

具体的なエチレン・ - オレフィン共重合体(A)は、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1 - ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1 - ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン共重合体、エチレン・1 - オクテン共重合体などである。これらのうち、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1 - ブテン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン共重合体、エチレン・1 - オクテン共重合体などが好ましく用いられ、特にエチレン・1 - ブテン共重合体が好ましく用いられる。これらの共重合体は、ランダムまたはブロック共重合体であるが、特にランダム共重合体であることが好ましい。

【0050】

(B)エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体：

本発明に用いられるエチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体(B)としては、特に限定されないが、好ましくは、エチレン・酢酸ビニル共重合体のカルボキシル変性体、エチレン・酢酸ビニル共重合体のイソシアナート変性体、エチレン・酢酸ビニル共重合体のエポキシ変性体などが挙げられる。これらのうち、エチレン・酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物のカルボキシル変性樹脂(以下、「C - HEVA」と略す。)が好ましい。C - HEVAは、たとえば、特公平5 - 26802号公報の記載に基づいて製造することができる。まず、エチレン・酢酸ビニル共重合体(以下、「EVA」と略す。)を有機溶剤に溶解し、その溶液中に低級アルコールを加える。その後、特定量の水の存在下に触媒としてアルカリアルコールを添加して部分ケン化(ケン化度10~90%程度)することによりエチレン・酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物(以下、「HEVA」と略す。)を得る。次に、このHEVAを、たとえば不飽和カルボン酸や酸無水物などの酸によって変性させる。

【0051】

エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体(B)は、その水酸基価が0~250mg KOH/gであることが好ましく、その酸価は2~150mg KOH/gであることが好ましい。水酸基価および酸価が上記範囲を外れると、接着性能の低下などを招くことがある。

【0052】

(C)光重合開始剤：

本発明に用いられる光重合開始剤(C)としては、アシルホスフィンオキシド系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系などの重合開始剤が挙げられる。

【0053】

アシルホスフィンオキシド系重合開始剤としては、2,4,6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(たとえば、BASF社製ルシリンTPO)、ビス(2,6 - ジメトキシベンゾイル) - 2,4,4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド(BAPO)、ビス(2,4,6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6 - トリメチルベンゾイル)n - プチルホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0054】

アセトフェノン系重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン - 2 - ヒドロキシ -

10

20

30

40

50

2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン (たとえば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製ダロキュア-1173)、ベンジルジメチルケタール (たとえば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製イルガキュア-651、BASF社製ルシリンBDK)、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルフェニルケトン (たとえば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製イルガキュア-184)、2 - メチル - 2 - モルホリノ (4 - チオメチルフェニル) プロパン - 1 - オン (たとえば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製イルガキュア-907)、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン (たとえば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製イルガキュア-369)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル)フェニル] プロパノンのオリゴマー (たとえば、ランベルチ社製エサキュア-KIP) などが挙げられる。

10

## 【0055】

ベンゾインエーテル系重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

## 【0056】

ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、O - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - メチルベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、(4 - ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリドなどが挙げられる。

## 【0057】

チオキサントン系重合開始剤としては、2 - または 4 - イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジクロロチオキサントンなどが挙げられる。

20

## 【0058】

本発明では、上述した光重合開始剤以外に、メチルフェニルグリオキシエステル (AKZO社製バイキュア-55) や 3, 6 - ビス (2 - モルホリノイソブチル) - 9 - ブチルカルバゾール (旭電化社製 A - C u r e 3)、チタノセン化合物なども使用することができる。

## 【0059】

これらの光重合開始剤は 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせで使用することができる。2 種以上の組み合わせとしては、たとえば、イルガキュア-1700 (ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4 - 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド / 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルプロパン - 1 - オン = 25 / 75%)、イルガキュア-1800 (ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド / 1 - ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトン = 25 / 75%) (いずれも、チバ・スペシャリティケミカルズ社製) などの市販品が挙げられる。

30

## 【0060】

光重合開始剤 (C) による光重合反応を促進するために、必要に応じて、種々の増感剤や光重合促進剤、たとえば、ジアルキルアミノ安息香酸またはその誘導体 (4 - ジメチルアミノ安息香酸、4 - ジメチルアミノ安息香酸エステルなど)、ホスフィン系光重合促進剤 (トリフェニルホスフィンなどのアリールホスフィン、トリアルキルホスフィンなどのホスフィン化合物) などを、光重合開始剤とともに配合することができる。

40

## 【0061】

(D) エチレン性不飽和モノマー:

本発明に用いられるエチレン性不飽和モノマー (D) としては、単官能性モノマー、二官能性モノマー、および多官能性モノマーなどが挙げられる。

## 【0062】

単官能性モノマー (単官能重合性希釈剤) としては、たとえば、複素環式エチレン性不飽和化合物 (たとえば、N - メチルピロリドン、N - ビニルピリジン、N - ビニルカプロラクタムなどの N - ビニル - 窒素含有複素環化合物; モルホリン (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレートなどの複素環式 (メタ) アクリレート);

50

N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド；  
 ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート（たとえば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート）；  
 N, N' - ジメチルアクリルアミド；アルコキシ（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレート（たとえば、メトキシエチレン（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレン（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレン（メタ）アクリレート）；  
 アルキルフェノキシメチル（メタ）アクリレート（たとえば、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート）；  
 フェノキシ（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレート（たとえば、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート）；  
 アルキル（メタ）アクリレート（たとえば、ブチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート）；  
 シクロアルキル（メタ）アクリレート（たとえば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート）；  
 アラルキル（メタ）アクリレート（たとえば、ベンジル（メタ）アクリレート）；  
 橋架け環式炭化水素基を有する（メタ）アクリレート（たとえば、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルミルオキシエチル（メタ）アクリレート）；  
 ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート（たとえば、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、2 - （メタ）アクリロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシエチルフタル酸、3 - アクリロイルオキシグリセリンモノ（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルフォスフェート、4 - ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなど）；  
 ポリ - カプロラクトンモノ（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；モノ [ 2 - （メタ）アクリロイルオキシエチル ] アシッドホスフェート；  
 ハロゲン含有（メタ）アクリレート（たとえば、トルフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート）が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

二官能性モノマー（二官能重合性希釈剤）としては、たとえば、  
 2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピル - 2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピオネートのジ（メタ）アクリレート；  
 （ポリオキシ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート（たとえば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレートテトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド）付加物のジ（メタ）アクリレート（

たとえば、2, 2 - ビス(2 - ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート) ;

橋架け環式炭化水素基を有するジ(メタ)アクリレート(たとえば、トリシクロデカンジメチロールのジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジ(メタ)アクリレート) ;

二官能性エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸付加物(たとえば、2, 2 - ビス(グリシジルオキシフェニル)プロパンの(メタ)アクリル酸付加物)が挙げられる。

【0064】

多官能性モノマー(多官能重合性希釈剤)としては、たとえば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)イソシアヌレート、トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリット酸、トリアリルイソシアヌレートが挙げられる。

10

【0065】

これらのエチレン性不飽和モノマーは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0066】

また、上記エチレン性不飽和モノマーのうち、(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。(メタ)アクリレートとしては、下記式(4)



(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基、 $R^2$ は炭素数6 ~ 16の炭化水素基である。)を含有する(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。炭素数6 ~ 16の炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基なども含まれる。このような(メタ)アクリレートとしては、たとえば、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレートが挙げられる。

30

【0067】

また、上述した $R^2$ が炭素数6 ~ 16の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートとともに、下記式(8)



(8)

(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基、 $R^{2'}$ はヒドロキシル基を有し、かつ炭素数2 ~ 5の炭化水素基を有する基である。)

で表される(メタ)アクリレートを併用することが好ましい。

【0068】

上記式(8)で表される(メタ)アクリレートとしては、たとえば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートが挙げられる。上記式(8)で表される(メタ)アクリレートを併用することによって、後述する油滴成分の調製において、エチレン・酢酸ビニル共重合体およびその変性体と光重合開始剤との両方の溶解性および分散性の向上、さらに接着性の向上を図ることができる。また、このような(メタ)アクリレートとともに、他のエチレン性不飽和モノマーを適宜組み合わせる用いることにより接着性を調整すること、たとえば、向上させることができる。

40

【0069】

50

なお、上記式(8)で表される(メタ)アクリレートなどのうち、親水性の高い(メタ)アクリレートは、水系分散体に後添加してもよい。

【0070】

(E)エチレン・酢酸ビニル共重合体：

本発明では、必要に応じて、エチレン・酢酸ビニル共重合体(E)を用いることができる。本発明に用いられるエチレン・酢酸ビニル共重合体(E)は、たとえば、高压法、乳化法などの公知の方法によって製造することができる。このとき使用する酢酸ビニルの割合は、エチレンと酢酸ビニルの合計量に対して、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10~40重量%である。酢酸ビニルの割合が上記下限未満になると広範な成型体に対する接着性が低下することがあり、上記上限を超えるとエチレン・酢酸ビニル共重合体からなる成型体に対する接着性が低下することがある。

10

【0071】

エチレン・酢酸ビニル共重合体(E)のメルトインデックス(190、2160g荷重)は、好ましくは0.1~500g/10分、さらに好ましくは1~300g/10分である。なお、本発明において、エチレン・酢酸ビニル共重合体(E)のメルトインデックスは、ASTM D-1238に準拠して、190、2160g荷重の条件で測定される。

【0072】

エチレン・酢酸ビニル共重合体(E)は1種単独で、または2種以上を組み合わせることができる。酢酸ビニルの割合が少ないエチレン・酢酸ビニル共重合体(E)は水系分散体の油滴成分として溶解しにくい、酢酸ビニルの割合が多いエチレン・酢酸ビニル共重合体(E)と併用することにより水系分散体の安定性が向上する。

20

【0073】

(F)非水系有機溶媒：

本発明に用いられる非水系有機溶媒(F)は、水に対する溶解度が無視できるほど小さいものが望ましく、たとえば、水への溶解度が通常5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。また、非水系有機溶媒(F)は常温で流動性を有する溶剤である。

【0074】

このような非水系有機溶媒(F)としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素、ハロゲン化炭化水素等の炭化水素類；アルコール類；フェノール類；エーテル類；ケトン類；エステル類などが挙げられる。

30

【0075】

脂肪族炭化水素としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ドデカンなどが挙げられる。

【0076】

芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メシチレン、シクロヘキシベンゼン、ジエチルベンゼン、ドデシルベンゼン、スチレンなどが挙げられる。

【0077】

脂環式炭化水素としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ビスシクロヘキシル、シクロヘキセン、-ピネン、ジペンテン、d-リモネン、デカリンなどが挙げられる。

40

【0078】

ハロゲン化炭化水素としては、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などが挙げられる。

【0079】

また、このような炭化水素類の混合物として、天然に産出され、かつ精製されたもの、たとえば、ベンジン、ナフサ、リグロイン、ガソリン、ケロシン、ソルベントナフサ、カンフル油、テレピン油、パイン油などが挙げられる。

【0080】

50

アルコール類としては、ヘプタノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノナノール、デカノール、ドデカノール、テルピネオールなどが挙げられる。

【0081】

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノールなどが挙げられる。

【0082】

エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、アニソール、ブチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、フラン。テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、シネオールなどが挙げられる。

【0083】

ケトン類としては、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、ジイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、カンファー、カンファー油などが挙げられる。

【0084】

エステル類としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸イソペンチルなどが挙げられる。

【0085】

これらの非水系有機溶媒は1種単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの非水系有機溶媒のうち、取扱性の観点から、沸点が100以上の非水系有機溶媒が好ましく用いられる。さらに、エチレン・酢酸ビニル共重合体およびエチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体の溶解性が高いことから、脂環式炭化水素が好適に用いられる。

【0086】

<水系分散体>

本発明に係る水系分散体は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)100重量部に対して、エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体(B)を5~500重量部、好ましくは10~300重量部含有する。エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体(B)の含有量が上記範囲にあると、特にエチレン・酢酸ビニル共重合体からなる成型体などの難接着性材料に対して高い接着強度を示し、表面の極性が低い被着体に対しても接着初期より十分な接着強度を発現させることができる。エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体(B)の含有量が上記上限を超えると、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などの極性の低い材料からなる成型体に対する接着性が低下することがあり、上記下限未満になると極性の低い材料に限らず広範な材料に対する接着性も低下することがある。

【0087】

また、前記水系分散体は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)およびエチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体(B)以外に、本発明の効果を阻害しない範囲で、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの他の樹脂を含有していてもよい。この場合、水系分散体は、その固形分に対して15重量%以上のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)を含有することが好ましい。本明細書において、水系分散体の固形分とは、水系分散体中の水分を除去した際に残る成分のことである。本発明において、この固形分量は、水系分散体中にエチレン性不飽和モノマーを含むために水系分散体に紫外線を照射した後、130のオープン中で10分間乾燥させて、乾燥後の重量を測定することによって求めることができる。具体的には、直径70mmのアルミ製蒸発皿に、蒸発皿の内径と同じ大きさの晒しを引き、これに0.5gの水系分散体を精秤する。その後、UV照射器(日本電池(株)製、水銀ランプ形式、H120N)にて150mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を10回照射した後、130のオープン中で10分間乾燥させて、乾燥後の重量を測定することによって求めることができる。

さらに、前記水系分散体は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)100重量部に

10

20

30

40

50

対して、エチレン・酢酸ビニル共重合体（E）を0～500重量部、好ましくは0～200重量部、より好ましくは5～200重量部含有する。エチレン・酢酸ビニル共重合体（E）の含有量が上記範囲に含まれると、広範な材料に対して高い接着強度を示し、表面の極性が低い被着体に対しても十分な濡れ性を確保して、接着初期より十分な接着強度を発現させることができる。さらに水系分散体の安定性が良好で、機械的安定性および貯蔵安定性に優れた水系分散体が得られる。

【0088】

水系分散体に含まれる光重合開始剤（C）の割合は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）とエチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体（B）との合計量100重量部に対し、好ましくは5～1000重量部、さらに好ましくは10～500重量部である。エチレン性不飽和モノマー（D）の割合は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）とエチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体（B）との合計量100重量部に対し、好ましくは50～5000重量部、さらに好ましくは100～2000重量部である。非水系有機溶媒（F）の量は、エチレン・酢酸ビニル共重合体（E）およびその変性体（B）を溶解させるのに十分な量であればよく、たとえば、水系分散体の製造工程や後述する接着方法における水系分散体の取扱性の観点から、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）とエチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体（B）との合計量100重量部に対して、150～1000重量部の範囲にあることが望ましい。

【0089】

本発明に係る水系分散体は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）、エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体（B）、光重合開始剤（C）、エチレン性不飽和モノマー（D）、必要に応じてエチレン・酢酸ビニル共重合体（E）および非水系有機溶媒（F）を含有するものであれば、その形態は特に限定されない。たとえば、上記成分（A）～（F）からなるミセルが水中に分散した水系エマルジョン組成物が挙げられる。また、水系エマルジョン組成物ではあるが、上記成分（A）～（F）の一部、たとえば、エチレン性不飽和モノマー（D）のうちの水溶性成分が水相に溶解したものでもよい。さらに、ミセルを形成せず、上記成分（A）～（F）がすべて水中に溶解したものでもよい。

【0090】

本発明に係る水系分散体は、その目的および用途に応じて、塩素化ポリオレフィン、ロジン類、ウレタンエマルジョン、シランカップリング剤などの接着性を向上させる成分；酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、増白剤、染料などの各種添加剤を含有してもよい。

【0091】

塩素化ポリオレフィンとしては、たとえば、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂をこれ以外の重合体と混合することによって得られるものが挙げられる。このような塩素化ポリオレフィン樹脂としては、公知のポリオレフィン樹脂、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ポリプロピレン-ジエン共重合体、ポリブテン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体などのポリオレフィン類もしくはこれらのポリオレフィン類にカルボキシル基、水酸基、酸無水物基などを導入した変性ポリオレフィン類を、公知の方法で塩素化した樹脂などが挙げられる。

【0092】

これらの塩素化ポリオレフィンには、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。塩素化ポリオレフィンの使用量は本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択される。塩素化ポリオレフィンの塩素含有量は、特に限定されないが、ポリオレフィンからなる被着体との密着性を向上させることができる点で15～40重量%が好ましい。

【0093】

このような塩素化ポリオレフィンのうち、ポリプロピレンおよび/またはポリエチレンを塩素化することによって得られる塩素化ポリオレフィン樹脂、上記例示した塩素化ポリオレフィン樹脂を無水マレイン酸などで変性した酸無水物変性塩素化ポリオレフィン樹脂が好ましい。

【0094】

ロジン類としては、たとえば、アビエチン酸を主成分とする熱可塑性樹脂であるガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンが挙げられる。より具体的には、たとえば、水添ロジン（ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸）、不均化ロジン、不均化水添ロジン、重合ロジン（一部重合ロジンを含む）などの変性ロジン類；ロジンもしくは変性ロジン類のアルキルエステル、グリコールエステル、グリセリンエステルまたはペンタエリスリトールエステル；ポリエステル類の酸の一部にロジンまたは変性ロジンをを用いたロジン変性ポリエステルが挙げられる。ロジン変性ポリエステルは、ロジンまたは変性ロジンのグリシジルエステルと、カルボキシル基を有する化合物との反応によって得ることができる。これらロジン類は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。ロジン類の使用量は本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択される。

10

## 【0095】

シランカップリング剤としては、たとえば、エポキシシラン、アミノシラン、ビニルシランが挙げられる。これらのうち、エポキシシランが好ましく用いられる。具体的なエポキシシランとしては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、シランカップリング剤の使用量は本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択される。

## 【0096】

## &lt;水系分散体の製造方法&gt;

本発明に係る水系分散体は、たとえば、以下の方法により製造することができる。

## 【0097】

まず、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）、エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体（B）、光重合開始剤（C）、エチレン性不飽和モノマー（D）、および必要に応じてエチレン・酢酸ビニル共重合体（E）を、非水系有機溶媒（F）に配合し、適宜攪拌して混合することによって、上記成分（A）～（E）を非水系有機溶媒（F）に溶解または分散させて油滴成分を調製する。このとき、上記成分（A）～（E）のうち、水溶性の成分は後述する乳化の際に添加してもよい。攪拌・混合の際、必要に応じて混合液を40～90℃に加熱してもよい。また、水系分散体において非水系有機溶媒（F）が不要である場合には、ここで調製した油滴成分から非水系有機溶媒（F）を留去して減量してもよい。

30

## 【0098】

次に、この油滴成分を、たとえば界面活性剤を用いて、水中に乳化させることにより水系分散体を得られる。乳化させる方法としては、強攪拌下において油滴成分中に界面活性剤と水とを添加し、転相乳化（強制乳化）させる方法などが挙げられる。また、上記成分（A）～（E）のうち、水溶性の成分はこの乳化の際に添加してもよい。

## 【0099】

接着性を向上させる成分や各種添加剤を使用する場合、乳化前の油滴成分に添加してもよいし、乳化後の水系分散体に添加してもよい。

40

## 【0100】

本発明に用いられる界面活性剤としては、特に制限されず、公知の界面活性剤を用いることができる。たとえば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼン硫酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルカルボン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩などのアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

## 【0101】

50

これらのうち、オキシエチレン基を有する界面活性剤が好ましく用いられる。オキシエチレン基を有する界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、その他のポリオキシエチレンの誘導体、およびこれらにエチレン性不飽和基などを付加させた反応性界面活性剤等のポリオキシエチレン系界面活性剤が挙げられる。

#### 【0102】

前記界面活性剤は、1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。界面活性剤の使用量は、前記油滴成分を乳化（強制乳化）させることができれば、特に制限されないが、たとえば、油滴成分100重量部に対して、好ましくは3～50重量部、より好ましくは5～30重量部である。界面活性剤の使用量が上記下限未満になると分散性の低下を招くことがあり、また、上記上限を超えると接着性の低下を招くことがある。

10

#### 【0103】

添加する水の量は、油滴成分を乳化（強制乳化）させることができれば、特に制限されないが、たとえば、油滴成分100重量部に対して、好ましくは100～3000重量部、より好ましくは200～2000重量部である。

#### 【0104】

このようにして得られた水系分散体は、その固形分が通常1～50重量%、好ましくは3～40重量%になるように調製されることが望ましい。

#### 【0105】

水系分散体が水系エマルジョン組成物の場合、水系エマルジョン組成物は、エチレン・  
-オレフィン共重合体（A）、エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体（B）、光重合開始剤（C）、エチレン性不飽和モノマー（D）、および必要に応じてエチレン・酢酸ビニル共重合体（E）、非水系有機溶媒（F）を内包するミセルが、水中に分散している状態である。ミセルの大きさは、その径が200～300nmであることが好ましい。なお、上記成分（A）～（F）はすべてミセルに内包されていてもよいが、一部が水相に溶解していてもよい。水相に溶解する成分としては、水溶性のエチレン性不飽和モノマー、たとえば水溶性アクリレートが挙げられる。

20

#### 【0106】

##### <接着性組成物>

本発明に係る接着性組成物は、上記水系分散体を含む組成物であって、接着剤やプライマーとして用いられるものである。この接着性組成物は、極性の低い材料をはじめとして広範な材料に対して高い接着強度を有する。たとえば、プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックフォーム、繊維、合成皮革、金属などの各種の成型品を良好に接着することができる。特に、この接着性組成物は、これに含まれる水系分散体が上述した成分（A）～（F）を含むことから、エチレン・  
-オレフィン共重合体からなる成型体などの表面の極性が低い被着体に対しても十分な濡れ性を確保して、十分な接着性能を発現させることができるとともに、水系分散体の安定性が良好で、機械的安定性および貯蔵安定性に優れている。また、初期の接着力、および耐水性にも優れており、各種の用途において有効に使用することができる。さらに、この接着性組成物は水系であるため、引火の危険が少なく、良好な衛生環境を確保することができる。

30

40

#### 【0107】

このような接着性組成物を成型体の表面に従来公知の方法で塗布して、これを接着剤として他の基材と接着することができる。また、接着性組成物を成型体の表面に塗布してこれをプライマーとし、さらに他の従来公知の接着剤を塗布して他の基材と接着することもできる。接着性組成物は、それ単独で使用してもよいが、公知の接着剤やプライマーと混合して使用することもできる。通常、接着性組成物を塗布した後、50～1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射することが好ましい。

#### 【0108】

##### <接着方法>

本発明に係る接着方法は、UV硬化型水系エマルジョン組成物からなるエチレン・  
-

50

オレフィン共重合体用接着剤またはプライマーを用いて、エチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体を接着する方法である。前記UV硬化型水系エマルジョン組成物は上述した水系分散体を含有することが好ましい。エチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体は、エチレン・ - オレフィン共重合体を用いて成型したものであって、たとえば、発泡剤を混合して発泡体として成型してもの、架橋剤を使用して架橋体として成型したものが挙げられる。具体的には、特開2000-344924号公報に記載の成型体が挙げられる。

【0109】

本発明に係る接着方法では、前記UV硬化型水系エマルジョン組成物をエチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体の表面に塗布し、形成された塗膜を接着剤層として他の材料と接着する。また、前記UV硬化型水系エマルジョン組成物をエチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体の表面に塗布し、形成された塗膜をプライマー層とし、この上にさらに従来公知の接着剤を塗布して接着剤層を形成して他の材料と接着することもできる。

10

【0110】

従来公知の接着剤としては、たとえば、ウレタン樹脂系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂系接着剤、変性エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂系接着剤、ポリオレフィン樹脂系接着剤、変性ポリオレフィン系接着剤、合成ゴム系接着剤、ロジン樹脂系接着剤が挙げられる。これらの接着剤は、溶剤系、水系のどちらの接着剤も用いることができるが、引火の危険性や環境衛生上、水系接着剤が好適に使用される。

20

【0111】

UV硬化型水系エマルジョン組成物の塗布方法としては、ハケ塗り、スプレー塗布、浸漬など公知の方法を使用することができる。UV硬化型水系エマルジョン組成物の塗布量は、 $0.1 \sim 100 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ g/m}^2$ である。塗布量が上記下限未満になるとUV硬化型水系エマルジョンの効果を得られず、接着力不足を起こすことがあり、上記上限を超える塗布量は経済的に好ましくない。

【0112】

(洗浄方法)

本発明に係る接着方法は、必要に応じて被着体(エチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体)の表面を洗浄した後、UV硬化型水系エマルジョン組成物を塗布することが好ましい。この洗浄操作によって、成型時に付着または生成した接着阻害成分を除去することができる。接着阻害成分としては、たとえば、離型剤や油脂、埃等が挙げられ、これらは、水、温水、溶剤、洗浄剤などを用いて洗浄することができる。これらのうち、洗浄効果が高く、また引火の危険や作業環境を悪化させないことから水性の洗浄剤を用いて洗浄することが好ましい。

30

【0113】

本発明に用いられる洗浄剤は、エチレン・ - オレフィン共重合体からなる成型体の成型時に使用または生成した接着阻害成分を除去するための洗浄剤であって、界面活性効果を有する界面活性剤を含有する洗浄剤用組成物を媒体である水に分散したものである。

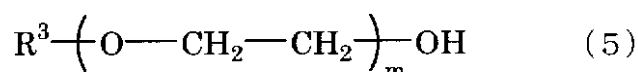
40

【0114】

具体的には、下記式(5)

【0115】

【化6】



## 【0116】

(式中、 $R^3$ は炭素数4～35の脂肪族および/芳香族炭化水素基であり、 $m$ は5～20、好ましくは6～15である)

および下記式(6)



(式中、 $R^4$ は炭素数4～25の脂肪族および/芳香族炭化水素基である)

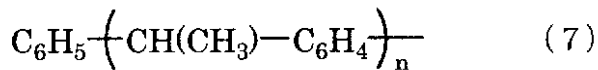
で表される界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤を含有する洗浄剤用組成物である。

## 【0117】

上記式(5)で表される界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。式中の $R^3$ としては、たとえば、ラウリル基、セチル基、ステアリル基、オレイル基、ミリスチル基、フェニル基、スチレン化フェニル基、ジスチレン化フェニル基が挙げられる。これらのうち、下記式(7)

## 【0118】

【化7】



10

20

## 【0119】

(式中、 $n$ は0～4、好ましくは0～2である)

で表されるスチレン化フェニル基およびその重合体が好ましい。

## 【0120】

上記式(6)で表される界面活性剤はアニオン系界面活性剤である。式中の $R^4$ としては、たとえば、ラウリル基、セチル基、ステアリル基、オレイル基、ミリスチル基、フェニル基、スチレン化フェニル基、ジスチレン化フェニル基、ポリオキシエチレンラウリルエーテル基、直鎖状または分岐状ドデシルベンゼン基、アルキルナフタレン基が挙げられる。

## 【0121】

これらの界面活性剤は1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、洗浄用に用いることができる界面活性剤を併用してもよい。併用可能な界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩等のアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤；アルキルベタイン、アルキルアミノオキシド等の両性イオン界面活性剤が挙げられる。

30

## 【0122】

(ビルダー)

前記洗浄剤用組成物は、必要に応じて、さらにビルダーを含有することができる。ビルダーとは、そのもの自身では洗浄力はないか、または、あってもそれほど著しい洗浄力を有しないが、洗浄剤用組成物に配合するとその洗浄能力を著しく向上させ、特に洗浄剤の主要成分である界面活性剤の洗浄能力を向上させるものである。このようなビルダーは、多価金属陽イオンの捕捉作用、汚れ分散作用、およびアルカリ緩衝作用の少なくとも1つの作用を発現する。このような作用を有するビルダーとしては、たとえば、水溶性無機化合物、水不溶性無機化合物、有機化合物が挙げられる。水溶性無機化合物としては、リン酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩などが挙げられる。水不溶性無機化合物としては、アルミノケイ酸塩、結晶性ケイ酸塩などが挙げられる。有機化合物としてはカルボン酸塩、有

40

50

機カルボン酸塩ポリマーなどが挙げられる。これらビルダーの塩における対イオンとしては、アルカリ金属塩、アミン類が好ましく、特にナトリウムおよび/またはカリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンが好ましい。これらビルダーと界面活性剤との混合物である、衣料用洗剤や食器用洗剤等は本発明に使用することができる。

【0123】

本発明に用いられる洗浄剤は、上記洗浄剤用組成物を水に溶解または分散したものである。洗浄剤用組成物の濃度は、少なければ少ないほどよいが、好ましくは0.01%から20%、より好ましくは0.1%から10%である。0.01%以下の濃度では洗浄剤の効果が発現せず、20%以上の濃度では経済的に好ましくない。

【0124】

被着体（成型体）の洗浄は、この洗浄剤とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる成型体を接触させることにより行なう。洗浄方法は回分式でも連続式でもよい。接触時間は、適宜選択できるが、接触時間が短いと洗浄剤の効果が発現せず、洗浄時間が長いと生産効率が低下するため、0.1秒から10時間程度が好ましい。また、洗浄剤と成型体との接触中に洗浄剤を攪拌することによって、洗浄効果を向上させることができる。さらに、超音波等を併用することも好ましい。

【0125】

このようにして洗浄剤と成型体とを接触させた後、成型体の表面に付着した洗浄剤を除去する。洗浄剤が成型体の表面に高濃度で残存していると、UV硬化型水系エマルジョンの接着強度が低下する。洗浄剤の除去は、公知の方法により可能であるが、水を用いて除去することが好ましい。また、遠心分離により洗浄剤を除去する方法を併用することにより洗浄剤除去の効率を向上させることができる。

【0126】

<実施例>

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。また、以下の実施例および比較例において用いる「部」および「%」は特記のない限り、「重量部」および「重量%」を示す。

【0127】

<調製例>

(1) 触媒溶液の調製

トリフェニルカルベニウム（テトラキスペンタフルオロフェニル）ボレート18.4mgにトルエンを5ml加えて溶解させ、濃度が0.004mM/mlのトルエン溶液（a）を調製した。また、[ジメチル（t-ブチルアミド）（テトラメチル-<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル）シラン]チタンジクロライド1.8mgにトルエンを5ml加えて溶解させ、濃度が0.001mM/mlのトルエン溶液（b）を調製した。

【0128】

次に、前記トルエン溶液（a）0.38mlおよびトルエン溶液（b）0.38mlに希釈用のトルエンを4.24ml加えて、トリフェニルカルベニウム（テトラキスペンタフルオロフェニル）ボレートがホウ素原子換算で0.002mM/L、および[ジメチル（t-ブチルアミド）（テトラメチル-<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル）シラン]チタンジクロライドがチタン原子換算で0.0005mM/Lである触媒溶液を5ml調製した。

【0129】

(2) エチレン・1-ブテン共重合体の調製

十分に窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、23でヘプタン750mlを導入した。このオートクレーブに、攪拌翼を回しながら、かつ氷冷しながら1-ブテン10g、水素120mlを導入した。次に、オートクレーブを100まで加熱し、さらに、全圧が6KGとなるようにエチレンで加圧した。オートクレーブの内圧が6KGになった時点で、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）の1.0mM/mlヘキサン溶液1.0mlを窒素で圧入した。

【0130】

10

20

30

40

50

続いて、上記(1)で調製した触媒溶液5mlを、窒素でオートクレーブに圧入して重合を開始した。その後、5分間、オートクレーブを内温100になるように温度調整し、かつ圧力が6KGとなるように直接的にエチレンを供給した。重合開始から5分後、オートクレーブにポンプでメタノール5mlを導入して重合を停止した後、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液に3リットルのメタノールを攪拌しながら注いだ。得られた溶媒を含む重合体を130、13時間、600torrで乾燥して10gのエチレン・ブテン共重合体を得た。得られたエチレン・1-ブテン共重合体は、密度(23)が885kg/m<sup>3</sup>、MFR(190、2.16kg荷重)が1.2g/10分、Mw/Mnが2.1、MFR(10)/MFR(2.16)が10.0、B値が1.0、T/Tが0.3であった。

10

## 【0131】

## (3) 洗浄剤の調製

ノニオン系界面活性剤(商品名:エマルゲンA90(花王(株)製))1000重量部、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(商品名:ネオベレックスNo.6Fパウダー(花王(株)製))200重量部、4A型ゼオライト200重量部、ケイ酸ナトリウム100重量部、炭酸ナトリウム100重量部、硫酸ナトリウム400重量部よりなる洗浄剤組成物を、18000重量部の水に分散し、洗浄剤を得た。

## 【0132】

## &lt;製造例&gt;

上記調製例(2)で得られたエチレン・1-ブテン共重合体100重量部、ジクミルペルオキシド(DCP)0.5重量部、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)(商品名:M-60(TAIC含有率60重量%)(日本化成(株)製))0.35重量部(TAIC換算)、アゾジカルボンアミド7重量部およびタルク10重量部からなる混合物を、ロール表面温度100で10分間、ロールにより混練した後、シート状に成形した。

20

## 【0133】

次いで、得られたシートをプレス金型に充填し、150kg/cm<sup>2</sup>、160、12分間の条件で加圧、加熱して発泡成型体(厚み24.5mm、縦150mm、横200mm)を得た。

## 【実施例1】

## 【0134】

## (1) 水系分散体(水系エマルジョン組成物)の調製

エチレン・オレフィン共重合体(密度:862kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス:1.2g/10分、商品名:タフマーDF610(三井化学社製))5重量部と、C-H E V A(水酸基価:0mg KOH/g、酸価:84mg KOH/g、テトラヒドロフラン溶液(樹脂含量20重量%))、商品名:タケメルトSD-700(三井武田ケミカル社製))25重量部と、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(光重合開始剤、商品名:イルガキュアー184(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製))5重量部と、4-メチルベンゾフェノン5重量部と、イソボルニルメタクリレート40重量部と、テレピン油(商品名:ガムテレピンN(ヤスハラケミカル社製))40重量部とを反応容器に装入した後、攪拌しながら60まで昇温して溶解させた。その後、減圧下、テトラヒドロフランを除去して油滴成分を調製した。

40

## 【0135】

この油滴成分に、高速ミキサーにて攪拌(回転数:2000rpm)しながら、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系界面活性剤(商品名:エマル27C(花王(株)製))50重量部とイオン交換水810重量部と2-ヒドロキシメチルメタクリレート40重量部とを添加して強制乳化を行い、水系エマルジョン組成物を得た。

## 【0136】

得られたエマルジョンは、製造直後(初期)と40で7日間貯蔵したものとを目視で観察し、下記基準で評価した。

## 【0137】

50

A：均一に分散し、安定なエマルション

B：相分離または沈殿物が発生

(2) 成型体の接着

上記製造例で得た発泡成型体を、調製例(3)で得た洗浄液に浸漬し、5分間攪拌した。その後、発泡成型体を取り出し、水道水で十分に洗浄し、55℃オーブン中で5分間乾燥させ、洗浄済み発泡成型体を得た。

【0138】

この洗浄済み発泡成型体に上記(1)で調製した水系エマルション組成物を10g/m<sup>2</sup>の割合で塗布し、55℃のオーブン中にて2分間乾燥させた。その後、UV照射器(日本電池株式会社製、水銀ランプ形式：HI20N)にて150mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を2回照射した。UV照射後、さらに2液のウレタン系水性接着剤を塗布し乾燥した。

10

【0139】

一方、ゴムのシート(200mm×50mm×3mmのシート状成型品)の接着面にバフ処理を施し、ゴム用プライマーを塗布して乾燥後、2液のウレタン系水性接着剤を塗布し乾燥した。

【0140】

接着剤を塗布した上記発泡成型体とゴムシートとを、接着剤が塗布された面同士で張り合わせ、0.4MPaの圧力で圧縮を行った。圧縮終了後から5分後、10分後、30分後、1日後の接着強度をJIS K6854に準拠して、180度剥離試験により接着強度を測定した。なお、接着5分後の接着性能は下記の3段階で評価した。ただし、実測値を括弧内に記した。また、材料破壊が見られた成型体またはゴムシートには、接着強度値のあとに「sf」を記した。

20

【0141】

接着性能 A：接着強度20N/cm以上  
B：接着強度10～20N/cm  
C：接着強度10N/cm未満

また、上記作業中の臭気の発生を確認し、下記基準で評価した。結果を表1に示す。

【0142】

臭気 A：強い臭気の発生なし  
B：強い臭気の発生あり

30

【実施例2】

【0143】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(密度：862kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2g/10分、商品名：タフマーDF610(三井化学社製))5重量部の代わりにエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(密度：885kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2g/10min、商品名：タフマーDF810(三井化学社製))5重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして水系エマルション組成物を得た。

【0144】

この水系エマルション組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表1に示す。

40

【実施例3】

【0145】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(密度：862kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2g/10分、商品名：タフマーDF610(三井化学社製))5重量部の代わりにエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(密度：870kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：35g/10分、商品名：タフマーDF7350(三井化学社製))5重量部を用い、テレピン油40重量部の代わりにテレピン油(商品名：ガムテレピンN(ヤスハラケミカル社製))20重量部とリモネン(商品名：Dリモネン(ヤスハラケミカル社製))20重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にして水系エマルション組成物を得た。

【0146】

50

この水系エマルション組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表1に示す。

【実施例4】

【0147】

エチレン・ - オレフィン共重合体（密度：862 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2 g/10分、商品名：タフマーDF7350（三井化学社製））5重量部の代わりにエチレン・ - オレフィン共重合体（密度：870 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1 g/10分、商品名：エンゲージ8100（デュポングダウエラストマー社製））5重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして水系エマルション組成物を得た。

【0148】

この水系エマルション組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表1に示す。

【実施例5】

【0149】

エチレン・ - オレフィン共重合体（密度：862 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2 g/10分、商品名：タフマーDF610（三井化学社製））5重量部の代わりにエチレン・ - オレフィン共重合体（密度：902 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：30 g/10分、商品名：エンゲージ8402（デュポングダウエラストマー社製））2.5重量部とエチレン・ - オレフィン共重合体（密度：870 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：30 g/10分、商品名：エンゲージ8407（デュポングダウエラストマー社製））2.5重量部とを用い、イソボルニルメタクリレート40重量部の代わりにイソボルニルメタクリレート20重量部とシクロヘキシルメタクリレート20重量部とを用い、テレピン油40重量部の代わりにリモネン（商品名：Dリモネン（ヤスハラケミカル社製））10重量部と芳香族炭化水素（商品名：ソルベッソ150（エクソンモービル化学社製））30重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にして油滴成分を調製した。

【0150】

この油滴成分に、高速ミキサーにて攪拌（回転数：2000 rpm）しながら、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系界面活性剤（商品名：エマル27C（花王社製））30重量部とポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤（商品名：エマルゲンA-90（花王（株）製））20重量部とイオン交換水810重量部と2-ヒドロキシメチルメタクリレート40重量部とを添加して強制乳化を行い、水系エマルション組成物を得た。

【0151】

この水系エマルション組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表1に示す。

【実施例6】

【0152】

エチレン・ - オレフィン共重合体（密度：862 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2 g/10分、商品名：タフマーDF610（三井化学社製））5重量部の代わりにエチレン・ - オレフィン共重合体（密度：862 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2 g/10分、商品名：タフマーDF610（三井化学社製））2.5重量部とエチレン・ - オレフィン共重合体（密度：870 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：35 g/10分、商品名：タフマーDF7350（三井化学社製））2.5重量部とを用い、テレピン油40重量部の代わりにリモネン（商品名：Dリモネン（ヤスハラケミカル社製））20重量部とイソパラフィン系炭化水素油（商品名：IPソルベント（出光石油化学社製））20重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にして水系エマルション組成物を得た。

【0153】

この水系エマルション組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表1に示す。

【実施例7】

10

20

30

40

50

## 【0154】

エチレン・ - オレフィン共重合体（密度：862 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2 g/10分、商品名：タフマーDF610（三井化学社製））2.5重量部の代わりにエチレン・ - オレフィン共重合体（密度：885 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2 g/10分、商品名：タフマーDF810（三井化学社製））2.5重量部を用いた以外は、実施例6と同様にして水系エマルション組成物を得た。

## 【0155】

この水系エマルション組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表1に示す。

## 【実施例8】

10

## 【0156】

エチレン・ - オレフィン共重合体（密度：862 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2 g/10分、商品名：タフマーDF610（三井化学社製））1重量部と、エチレン・ - オレフィン共重合体（密度：885 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1.2 g/10分、商品名：タフマーDF810（三井化学社製））2重量部と、エチレン・ - オレフィン共重合体（密度：870 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：35 g/10分、商品名：タフマーDF7350（三井化学社製））1重量部と、C-HEVA（水酸基価：0 mg KOH/g、酸価：84 mg KOH/g、テトラヒドロフラン溶液（樹脂含量20重量%）、商品名：タケメルトSD-700（三井武田ケミカル社製））20重量部と、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン（光重合開始剤、商品名：イルガキュアー184（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製））5重量部と、4-メチルベンゾフェノン5重量部と、イソボルニルメタクリレート40重量部と、リモネン（商品名：Dリモネン（ヤスハラケミカル社製））20重量部と、イソパラフィン系炭化水素油（商品名：IPソルベント（出光石油化学社製））20重量部と、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含量：33%、メルトインデックス：1 g/10分、商品名：エパフレックスEV170（三井デュボンポリケミカル社製））1重量部と、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含量：19%、メルトインデックス：2.5 g/10分、商品名：エパフレックスEV460（三井デュボンポリケミカル社製））1重量部とを反応容器に装入した後、攪拌しながら60℃まで昇温して溶解させた。その後、減圧下、テトラヒドロフランを除去して油滴成分を調製した。

20

30

## 【0157】

この油滴成分に、高速ミキサーにて攪拌（回転数：2000 rpm）しながら、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系界面活性剤（商品名：エマル27C（花王（株）製））30重量部とポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤（商品名：エマルゲンA-90（花王（株）製））20重量部とイオン交換水810重量部と2-ヒドロキシメチルメタクリレート40重量部とを添加して強制乳化を行い、水系エマルション組成物を得た。

## 【0158】

この水系エマルション組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表1に示す。

40

## 【実施例9】

## 【0159】

実施例8で用いた3種類のエチレン・ - オレフィン共重合体の代わりに、エチレン・ - オレフィン共重合体（密度：870 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：1 g/10分、商品名：エンゲージ8100（デュボンダウエラストマー社製））1重量部とエチレン・ - オレフィン共重合体（密度：902 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：30 g/10分、商品名：エンゲージ8402（デュボンダウエラストマー社製））1重量部とエチレン・ - オレフィン共重合体（密度：870 kg/m<sup>3</sup>、メルトインデックス：30 g/10分、商品名：エンゲージ8407（デュボンダウエラストマー社製））1重量部とを用い、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含量：33%、メルトインデックス

50

: 1 g / 10分、商品名: エバフレックスEV170 (三井デュボンポリケミカル社製) を1重量部から2重量部に変更し、リモネン20重量部の代わりにリモネン (商品名: D リモネン (ヤスハラケミカル社製)) 10重量部と芳香族炭化水素 (商品名: ソルベッソ 150 (エクソンモービル化学社製)) 10重量部とを用いた以外は、実施例8と同様にして水系エマルジョン組成物を得た。

【0160】

この水系エマルジョン組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表1に示す。

【0161】

<比較例1>

上記製造例で得た発泡成型体を、実施例1と同様にして洗浄し、洗浄済み発泡成型体を得た。この洗浄済み発泡成型体の表面に2液のウレタン系水性接着剤を塗布し乾燥した。

【0162】

実施例1と同様にして接着剤を塗布したゴムシートと、接着剤を塗布した上記発泡成型体とを、実施例1と同様にして接着し、接着強度を測定した。結果を表2に示す。

【0163】

<比較例2>

テレピン油40重量部の代わりにトルエン890重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして油滴成分を調製した。

【0164】

水系エマルジョン組成物の代わりにこの油滴成分を用いた以外は、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表2に示す。

【0165】

なお、乾燥時およびUV照射時に溶剤の臭気が強く、作業環境が悪化した。

【0166】

<比較例3>

エチレン・ - オレフィン共重合体 (密度: 862 kg / m<sup>3</sup>、メルトインデックス: 1.2 g / 10分、商品名: タフマーDF610 (三井化学社製)) を使用せず、C - H E V A (水酸基価: 0 mg KOH / g、酸価: 84 mg KOH / g、テトラヒドロフラン溶液 (樹脂含量20重量%)、商品名: タケメルトSD - 700 (三井武田ケミカル社製)) を25重量部から50重量部に変更した以外は、実施例2と同様にして水系エマルジョン組成物を得た。

【0167】

この水系エマルジョン組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表2に示す。

【0168】

<比較例4>

C - H E V A (水酸基価: 0 mg KOH / g、酸価: 84 mg KOH / g、テトラヒドロフラン溶液 (樹脂含量20重量%)、商品名: タケメルトSD - 700 (三井武田ケミカル社製)) を使用せず、エチレン・ - オレフィン共重合体 (密度: 862 kg / m<sup>3</sup>、メルトインデックス: 1.2 g / 10分、商品名: タフマーDF610 (三井化学社製)) を5重量部から10重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして水系エマルジョン組成物を得た。

【0169】

この水系エマルジョン組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表2に示す。

【0170】

<比較例5>

エチレン・ - オレフィン共重合体 (密度: 862 kg / m<sup>3</sup>、メルトインデックス:

10

20

30

40

50

1.2 g / 10分、商品名：タフマーDF610（三井化学社製）5重量部の代わりにエチレン - 酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含量：33%、メルトインデックス：1 g / 10分、商品名：エバフレックスEV170（三井デュポンポリケミカル社製）3重量部とエチレン - 酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含量：19%、メルトインデックス：2.5 g / 10分、商品名：エバフレックスEV460（三井デュポンポリケミカル社製）2重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にして水系エマルション組成物を得た。

【0171】

この水系エマルション組成物を用いて、実施例1と同様にして洗浄済み発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表2に示す。

【0172】

<比較例6>

発泡成型体を洗浄せずに使用した以外は、実施例1と同様にして発泡成型体とゴムシートとを接着し、接着強度を測定した。結果を表2に示す。

【0173】

【 附 1 】

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
(A)エチレン・α-オレフィン共重合体[部]	5					2.5		1	
タフマ-DF610								2	
タフマ-DF810	5					2.5		1	
タフマ-DF7350		5				2.5			
エンゲージ8100			5						1
エンゲージ8402					2.5				1
エンゲージ8407					2.5				1
(B)エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体[部]	25 (5)	25 (5)	25 (5)	25 (5)	25 (5)	25 (5)	20 (4)	20 (4)	20 (4)
タケムルトSD-700(括弧内は変性体量)									
(C)光重合開始剤[部]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
イルガキュア-184									
4-メチルペンゾフェノン	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(D)エチレン不飽和モノマー[部]									
イソボルニルメタクリレート	40	40	40	40	20	40	40	40	40
シクロヘキシルメタクリレート					20				
2-ヒドロキシメチルメタクリレート	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(E)エチレン・酢酸ビニル共重合体[部]									
エパフレックスEV170								1	2
エパフレックスEV460								1	1
(F)非水系有機溶媒[部]									
デレピン油	40	40	20	20					
リモネン		20	20	20		20		20	10
ソルベツソ150					10				10
IPソルベント					30			20	20
トルエン						20			
界面活性剤[部]									
エマール27C	50	50	50	50	30	50	30	30	30
エマールゲンA-90					20		20	20	20
イオン交換水	810	810	810	810	810	810	810	810	810
成型体洗浄	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
臭気	A	A	A	A	A	A	A	A	A
貯蔵安定性									
初期	A	A	A	A	A	A	A	A	A
7日間貯蔵(40℃)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
接着性能									
5分後	A (27)	A (26)	A (23)	A (21)	A (22)	A (24)	A (25)	A (22)	A (24)
10分後	31	31	25	24	25	27	28	25	28
30分後	44sf	43	39	35	43	48sf	50sf	45sf	46sf
1日後	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf	>50sf

接着性能(5分後) A:接着強度20N/cm以上、B:接着強度10~20N/cm、C:接着強度10N/cm未満

【 0 1 7 4 】

10

20

30

40

【表 2】

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体[部]		5		10		5
タフマーDF610						
タフマーDF810						
タフマーDF7350						
エンゲージ8100						
エンゲージ8402						
エンゲージ8407						
(B)エチレン・酢酸ビニル共重合体の変性体[部] タケムルトSD-700(括弧内は変性体量)		25(5)	50(10)		25(5)	25(5)
(C)光重合開始剤[部]						
イルガキュア-184		5	5	5	5	5
4-メチルベンゾフェノン		5	5	5	5	5
(D)エチレン性不飽和モノマー[部]						
インボルニルメタクリレート		40	40	40	40	40
シクロヘキシルメタクリレート						
2-ヒドロキシメチルメタクリレート		40	40	40	40	40
(E)エチレン・酢酸ビニル共重合体[部]						
エバフレックスEV170					3	
エバフレックスEV460					2	
(F)非水系有機溶媒[部]						
テレピン油			40	40	40	40
リモネン						
ソルベックス150						
IPソルベント						
トルエン		890				
界面活性剤[部]						
エマール27C			50	50	50	50
エマールA-90						
イオン交換水			810	810	810	810
成型体洗浄	あり	あり	あり	あり	あり	なし
臭気	A	B	A	A	A	A
貯蔵安定性						
初期		A	A	B	A	A
7日間貯蔵(40°C)		A	A	C	C	A
接着性能						
5分後	C(3)	A(21)	B(12)	C(9)	B(13)	C(5)
10分後	6	26	17	14	20	10
30分後	6	42	25	17	30	12
1日後	8	>50sf	33	23	35	24

接着性能(5分後) A: 接着強度20N/cm以上、B: 接着強度10~20N/cm、C: 接着強度10N/cm未満

【産業上の利用可能性】

【0175】

本発明によると、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる成型体などの極性の低い成型体を高い接着強度で接着することができ、プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックフォーム、繊維、合成皮革、金属などの各種の成型品を良好に接着することができる。たとえば、建築内外装材、内装材、ドアガラス等の自動車部品、包装材料、日用品等の架橋発泡体、特に履物やスポーツシューズ等の靴底などの履物用部品に好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 8 L 31/04 (2006.01) C 0 8 L 31/04 S  
B 0 5 D 7/24 (2006.01) B 0 5 D 7/24 3 0 1 F  
B 0 5 D 7/24 3 0 1 P  
B 0 5 D 7/24 3 0 1 T

(72) 発明者 白木 寛之  
大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 三井武田ケミカル株式会社内

審査官 澤村 茂実

(56) 参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 1 3 2 0 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 0 6 0 4 8 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 0 7 5 8 7 2 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0 , 2 5 1 / 0 0 - 2 9 7 / 0 8  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
B 0 5 D 7 / 2 4