

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/189456 A1**

(51) 国際特許分類:

*C08C 2/06* (2006.01) *C08L 51/06* (2006.01)  
*C08F 279/02* (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)  
*C09J 11/06* (2006.01) *C09J 111/02* (2006.01)  
*C08K 5/29* (2006.01) *C09J 151/06* (2006.01)  
*C08L 11/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010650

(22) 国際出願日: 2020年3月11日(11.03.2020)

(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 2019-048129 2019年3月15日(15.03.2019) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大串 元 (**OGUSHI Hajime**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 小野塚 正雄 (**ONOZUKA Masao**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 小林 直紀 (**KOBAYASHI Naoki**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 安藤 遼太郎 (**ANDO Ryotaro**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** RUBBER LATEX AND WATER-BASED ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴムラテックス及び水系接着剤組成物

(57) **Abstract:** A rubber latex containing a graft copolymer and a surfactant, the rubber latex being such: that the graft copolymer has a chloroprene polymer chain, and a graft chain including structural units derived from an ethylenic unsaturated carboxylic acid, the graft chain being bonded to the chloroprene polymer chain; and the molar ratio of the oxygen atom content to the chlorine atom content in the graft copolymer is 0.04-1.

(57) 要約: グラフト共重合体と、界面活性剤と、を含有し、グラフト共重合体が、クロロプレン重合体鎖と、当該クロロプレン重合体鎖に結合すると共にエチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位を含むグラフト鎖と、を有し、グラフト共重合体における塩素原子の含有量に対する酸素原子の含有量のモル比が0.04~1である、ゴムラテックス。



**WO 2020/189456 A1**

## 明 細 書

発明の名称： ゴムラテックス及び水系接着剤組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ゴムラテックス及び水系接着剤組成物に関する。

### 背景技術

[0002] クロロプレン重合体（以下、場合により「ポリクロロプレン」という）をベースとした接着剤は、有機溶剤にクロロプレンゴムを溶解させた溶剤系接着剤が主流であった。しかし、溶剤系接着剤は、製造又は使用の際の有機溶剤による火災の危険性及び環境汚染の問題が懸念されており、脱溶剤化の要求が高まってきている。脱溶剤化の手段としては、クロロプレン重合体ラテックスをベースとした水系接着剤に代替する方法が有効である。

[0003] クロロプレン重合体ラテックスをベースとした水系接着剤としては、例えば、クロロプレン重合体ラテックスに対し、架橋密度が1000原子量当たり0.02～1.00個である水性ポリウレタン樹脂をブレンドし、さらに、アジリジン系、カーボジイミド系又はブロックイソシアネート系の架橋剤を使用する二液型的水系接着剤が知られている（下記特許文献1参照）。

[0004] また、液状ポリクロロプレンと水性ポリウレタン樹脂とをブレンドさせて主剤とし、水分散型イソシアネート化合物を硬化剤として用いる二液型水系接着剤（下記特許文献2参照）、特定のイソシアネート化合物、ポリオール、鎖延長剤、及び、カルボン酸含有低分子ポリオールを反応させて得られた水性ポリウレタンエマルジョンと、ポリクロロプレンラテックスとをブレンドさせた水系接着剤（下記特許文献3参照）等が知られている。

[0005] さらに、クロロプレン系ゴムラテックスと、オレフィン系樹脂エマルジョンと、ポリウレタンラテックスと、粘着付与樹脂とからなる水系プライマーを使用する接着方法が知られている（下記特許文献4参照）。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平2－127491号公報  
特許文献2：特開平4－323292号公報  
特許文献3：特開平10－273587号公報  
特許文献4：特開平5－320601号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] これらの従来水系接着剤又は接着方法では、塩化ビニル樹脂から構成される部材同士の接着において初期接着強度が不十分であった。
- [0008] 本発明の一側面は、塩化ビニル樹脂から構成される部材同士の接着において優れた初期接着強度を得ることが可能なゴムラテックスを提供することを課題とする。本発明の他の一側面は、前記ゴムラテックスを含有する水系接着剤組成物を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、クロロプレン重合体にエチレン性不飽和カルボン酸をグラフトしたグラフト共重合体と、界面活性剤と、を含有するゴムラテックスであって、前記グラフト共重合体における塩素原子の含有量に対する酸素原子の含有量のモル比が0.04～1であるゴムラテックスにより前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。
- [0010] 本発明の一側面は、グラフト共重合体と、界面活性剤と、を含有し、前記グラフト共重合体が、クロロプレン重合体鎖と、当該クロロプレン重合体鎖に結合すると共にエチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位を含むグラフト鎖と、を有し、前記グラフト共重合体における塩素原子の含有量に対する酸素原子の含有量のモル比が0.04～1である、ゴムラテックスを提供する。
- [0011] 本発明の他の一側面は、上述のゴムラテックスを含有する水系接着剤組成物を提供する。

### 発明の効果

[0012] 本発明の一側面によれば、塩化ビニル樹脂から構成される部材同士の接着において優れた初期接着強度を得ることが可能なゴムラテックスを提供することができる。本発明の他の一側面によれば、前記ゴムラテックスを含有する水系接着剤組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の内容を詳細に説明する。以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0014] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。数値範囲の「A以上」とは、A、及び、Aを超える範囲を意味する。数値範囲の「A以下」とは、A、及び、A未満の範囲を意味する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸、及び、それに対応するメタクリル酸の少なくとも一方を意味する。「(メタ)アクリレート」等の他の類似の表現においても同様である。

[0015] <ゴムラテックス>

本実施形態に係るゴムラテックスは、グラフト共重合体と、界面活性剤と、を含有し、グラフト共重合体が、クロロプレン重合体鎖（ポリクロロプレン鎖）と、当該クロロプレン重合体鎖に結合すると共にエチレン性不飽和カ

ルボン酸（エチレン系不飽和カルボン酸）由来の構造単位を含むグラフト鎖と、を有し、グラフト共重合体における塩素原子の含有量に対する酸素原子の含有量のモル比が0.04～1である。

[0016] 本実施形態に係るゴムラテックスによれば、塩化ビニル樹脂から構成される部材同士の接着において優れた初期接着強度（初期接着力）を得ることができる。本実施形態に係るゴムラテックスは、クロロプレン重合体鎖におけるクロロプレン重合体の二重結合と、エチレン性不飽和カルボン酸由来のカルボキシ基と、を分子中に有するため、各種部材の接着に好適に用いることができる。本実施形態に係るゴムラテックスは、そのまま接着剤として使用することができる。本実施形態に係るゴムラテックスは、有機溶剤を含有しなくてよく、水系接着剤（水系接着剤組成物）として用いることができる。

[0017] 本実施形態に係るゴムラテックスによれば、塩化ビニル樹脂から構成される部材同士の接着において、優れた初期接着強度を得つつ優れた常態接着強度（常態接着力）を得ることができる。「常態接着強度」は、部材同士の圧着後、5日間、23℃、50%RHの雰囲気下で保持した後の接着強度である。本実施形態に係るゴムラテックスによれば、プライマー処理操作等を必要とすることなくこれらの接着強度を得ることが可能であり、接着条件の制限を受けづらい。本実施形態に係るゴムラテックスは、天然ゴムから構成される部材同士の接着、及び／又は、塩化ビニル樹脂から構成される部材と、天然ゴムから構成される部材との接着において好適に使用することができる。本実施形態に係るゴムラテックスは、ナイロンから構成される部材同士の接着、及び、ナイロンから構成される部材と他部材との接着に用いてもよい。

[0018] （グラフト共重合体）

グラフト共重合体は、クロロプレン重合体鎖（ポリクロロプレン鎖）と、当該クロロプレン重合体鎖に結合すると共にエチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位を含むグラフト鎖と、を有する。クロロプレン重合体鎖は、グラフト鎖に対する幹ポリマーであり、グラフト共重合体の主鎖であってよい。

- 。
- [0019] グラフト共重合体は、クロロプレン重合体（ポリクロロプレン）にエチレン性不飽和カルボン酸をグラフト（グラフト重合）させて得ることができる。すなわち、グラフト共重合体の製造方法は、クロロプレン重合体にエチレン性不飽和カルボン酸をグラフト（グラフト重合）させるグラフト重合工程を備える。グラフト共重合体の製造方法は、クロロプレンを重合させてクロロプレン重合体を得るクロロプレン重合工程を備えてよく、クロロプレン重合工程では、クロロプレンと、クロロプレンと共重合可能な他の単量体とを重合（共重合）させてよい。
- [0020] （クロロプレン重合体）
- クロロプレン重合体鎖のクロロプレン重合体（ポリクロロプレン）は、クロロプレン（2-クロロ-1, 3-ブタジエン）由来の構造単位を有する。クロロプレン重合体は、クロロプレンの単独重合体、クロロプレンと、クロロプレンと共重合可能な他の単量体との共重合体、又は、これら重合体の混合物である。クロロプレン重合体は、クロロプレンラテックスであってよい。
- 。
- [0021] クロロプレン由来の構造単位の含有量は、優れた初期接着強度を得つつ優れた常態接着強度を得やすい観点から、クロロプレン重合体の全体を基準として、50質量%以上、70質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、又は、99質量%以上が好ましい。クロロプレン重合体はクロロプレン由来の構造単位からなる態様（クロロプレン重合体の実質的に100質量%がクロロプレン由来の構造単位である態様）であってよい。
- [0022] クロロプレンと共重合可能な単量体としては、（メタ）アクリル酸のエステル類（（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等）、ヒドロキシ（メタ）アクリレート類（2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等）、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、エチレン、スチレン、アクリロニトリルなどが挙げられる。

[0023] クロロプレン重合体として、クロロプレンと、クロロプレンと共重合可能な他の単量体との共重合体を用いる場合、他の単量体の共重合量は、クロロプレン100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましい。他の単量体の共重合量をこれらの範囲に調整することで、ゴムラテックス（例えば水系接着剤組成物）の特性を損なわずに、これらの単量体を共重合させたことによる効果を発現しやすい。

[0024] クロロプレンと共重合可能な他の単量体は1種に限定されるものではなく、例えば、クロロプレンを含む3種以上の単量体を共重合してもよい。クロロプレン重合体のポリマー構造は特に限定されるものではない。クロロプレン重合体は、メルカプタン変性クロロプレン重合体、キサントゲン変性クロロプレン重合体、硫黄変性クロロプレン重合体、ジチオカルボナート系クロロプレン重合体、トリチオカルボナート系クロロプレン重合体、カルバメート系クロロプレン重合体等であってもよい。

[0025] クロロプレン重合体は、例えば、重合反応の触媒、触媒活性化剤、重合開始剤、連鎖移動剤等の存在下で、クロロプレンを主成分とする原料単量体を乳化重合することにより得ることができる。クロロプレン重合体を得る際にロジン等を乳化分散剤として用いてよい。

[0026] 重合反応の触媒としては、ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ヒドロパーオキサイド類（例えば $t$ -ブチルヒドロパーオキサイド）、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類等の有機過酸化物などが挙げられる。

[0027] 触媒活性化剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸カリウム、酸化鉄(II)、アントラキノン、 $\beta$ -スルホン酸ナトリウム、ホルムアミジンスルフィン酸、 $L$ -アスコルビン酸等が挙げられる。

[0028] 重合開始剤としては、特に制限はなく、クロロプレン単量体の乳化重合に一般に用いられる公知の重合開始剤を使用することができる。重合開始剤と

しては、無機過酸化物（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等）、過酸化水素などが挙げられる。

[0029] 連鎖移動剤は、特に限定されるものではなく、通常のクロロプレンの乳化重合に使用される連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤としては、*n*-ドデシルメルカプタン（別名1-ドデカンチオール）、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類；ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン化合物；ヨードホルム；ベンジル1-ピロールジチオカルバメート（別名ベンジル1-ピロールカルボジチオエート）、ベンジルフエニルカルボジチオエート、1-ベンジル-N,N-ジメチル-4-アミノジチオベンゾエート、1-ベンジル-4-メトキシジチオベンゾエート、1-フェニルエチルイミダゾールジチオカルバメート（別名1-フェニルエチルイミダゾールカルボジチオエート）、ベンジル-1-(2-ピロリジノン)ジチオカルバメート（別名ベンジル-1-(2-ピロリジノン)カルボジチオエート）、ベンジルフタルイミジルジチオカルバメート（別名ベンジルフタルイミジルカルボジチオエート）、2-シアノプロペ-2-イル-1-ピロールジチオカルバメート（別名2-シアノプロペ-2-イル-1-ピロールカルボジチオエート）、2-シアノブト-2-イル-1-ピロールジチオカルバメート（別名2-シアノブト-2-イル-1-ピロールカルボジチオエート）、ベンジル-1-イミダゾールジチオカルバメート（別名ベンジル-1-イミダゾールカルボジチオエート）、2-シアノプロペ-2-イル-N,N-ジメチルジチオカルバメート、ベンジル-N,N-ジエチルジチオカルバメート、シアノメチル-1-(2-ピロリドン)ジチオカルバメート、2-(エトキシカルボニルベンジル)プロペ-2-イル-N,N-ジエチルジチオカルバメート、1-フェニルエチルジチオベンゾエート、2-フェニルプロペ-2-イルジチオベンゾエート、1-酢酸-1-イル-エチルジチオベンゾエート、1-(4-メトキシフェニル)エチルジチオベンゾエート、ベンジルジチオアセテート、エトキシカルボニルメチルジチオア

セタート、2-(エトキシカルボニル)プロプ-2-イルジチオベンゾエート、2-シアノプロプ-2-イルジチオベンゾエート、t-ブチルジチオベンゾエート、2,4,4-トリメチルペンタ-2-イルジチオベンゾエート、2-(4-クロロフェニル)-プロプ-2-イルジチオベンゾエート、3-ビニルベンジルジチオベンゾエート、4-ビニルベンジルジチオベンゾエート、ベンジルジエトキシホスフィニルジチオフォルマート、t-ブチルトリチオペルベンゾエート、2-フェニルプロプ-2-イル-4-クロロジチオベンゾエート、ナフタレン-1-カルボン酸-1-メチル-1-フェニル-エチルエステル、4-シアノ-4-メチル-4-チオベンジルスルファニル酪酸、ジベンジルテトラチオテレフタラート、カルボキシメチルジチオベンゾエート、ジチオベンゾエート末端基を有するポリ(酸化エチレン)、4-シアノ-4-メチル-4-チオベンジルスルファニル酪酸末端基を有するポリ(酸化エチレン)、2-[(2-フェニルエタンチオイル)スルファニル]プロパン酸、2-[(2-フェニルエタンチオイル)スルファニル]コハク酸、3,5-ジメチル-1H-ピラゾール-1-カルボジチオエートカリウム、シアノメチル-3,5-ジメチル-1H-ピラゾール-1-カルボジチオエート、シアノメチルメチル-(フェニル)ジチオカルバメート、ベンジル-4-クロロジチオベンゾエート、フェニルメチル-4-クロロジチオベンゾエート、4-ニトロベンジル-4-クロロジチオベンゾエート、フェニルプロプ-2-イル-4-クロロジチオベンゾエート、1-シアノ-1-メチルエチル-4-クロロジチオベンゾエート、3-クロロ-2-ブテニル-4-クロロジチオベンゾエート、2-クロロ-2-ブテニルジチオベンゾエート、ベンジルジチオアセテート、3-クロロ-2-ブテニル-1H-ピロール-1-ジチオカルボン酸、2-シアノブタン-2-イル-4-クロロ-3,5-ジメチル-1H-ピラゾール-1-カルボジチオエート、シアノメチルメチル(フェニル)カルバモジチオエート、2-シアノ-2-プロピルドデシルトリチオカルボナート、ジベンジルトリチオカルボナート、ブチルベンジルトリチオカルボナート、2-[[[ブチルチオ)チオキソメチ

ル] チオ] プロピオン酸、2- [[ (ドデシルチオ) チオキシメチル] チオ] プロピオン酸、2- [[ (ブチルチオ) チオキシメチル] チオ] コハク酸、2- [[ (ドデシルチオ) チオキシメチル] チオ] コハク酸、2- [[ (ドデシルチオ) チオキシメチル] チオ] -2-メチルプロピオン酸、2, 2'- [カルボノチオイルビス (チオ)] ビス [2-メチルプロピオン酸]、2-アミノ-1-メチル-2-オキソエチルブチルトリチオカルボナート、ベンジル-2- [(2-ヒドロキシエチル) アミノ] -1-メチル-2-オキソエチルトリチオカルボナート、3- [[ [ (t-ブチル) チオ] チオキシメチル] チオ] プロピオン酸、シアノメチルドデシルトリチオカルボナート、ジエチルアミノベンジルトリチオカルボナート、ジブチルアミノベンジルトリチオカルボナート等のチオカルボニル化合物などが挙げられる。

[0030] 重合温度は、特に限定されるものではなく、一般に乳化重合が行われる温度であってよく、0~50℃の範囲が好ましく、10~50℃の範囲がより好ましい。上述のクロロプレン重合工程で得られるクロロプレン重合体の最終重合率は、特に限定するものではないが、30~100%の範囲内で任意に調節することが好ましい。最終転化率を調整するためには、所望する転化率になった時に、重合反応を停止させる重合停止剤を添加して重合を停止させればよい。

[0031] 重合停止剤は、特に限定されるものではなく、通常用いられている重合停止剤を使用することができる。重合停止剤としては、チオジフェニルアミン、4-t-ブチルカテコール、2, 2-メチレンビス-4-メチル-6-t-ブチルフェノール等が挙げられる。

[0032] グラフト共重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸を主成分とする単量体をクロロプレン重合体にグラフトしたグラフト共重合体であってよい。グラフト共重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位の含有量が下記の範囲であるグラフト鎖を有してよい。エチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位の含有量は、優れた初期接着強度を得つつ優れた常態接着強度を得やすい観点から、グラフト鎖の全体を基準として、50質量%以上、70

質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、又は、99質量%以上が好ましい。グラフト鎖はエチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位からなる態様（グラフト鎖の実質的に100質量%がエチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位である態様）であってよい。グラフト鎖は、クロロプレン由来の構造単位を有していなくてよい。

[0033] クロロプレン重合体にグラフトさせるエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸は、1種に限定されるものではなく、2種以上を併用することもできる。エチレン性不飽和カルボン酸は、優れた初期接着強度を得つつ優れた常態接着強度を得やすい観点から、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0034] クロロプレン重合体にエチレン性不飽和カルボン酸をグラフトさせる方法としては、上述の方法によって得られたクロロプレン重合体（ラテックス）とエチレン性不飽和カルボン酸とを混合し、ラジカル重合開始剤の存在下でクロロプレン重合体にエチレン性不飽和カルボン酸をグラフトさせる乳化重合法が一般的である。また、クロロプレン重合体（ラテックス）を凍結乾燥させて得られたクロロプレン重合体ゴムを有機溶媒に溶解した溶液にエチレン性不飽和カルボン酸を加え、ラジカル重合開始剤の存在下でクロロプレン重合体にエチレン性不飽和カルボン酸をグラフトさせる溶液重合法も用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウムを用いることができる。

[0035] グラフト共重合体における塩素原子の含有量に対する酸素原子の含有量のモル比（酸素原子の含有量／塩素原子の含有量）は、0.04～1である（すなわち、グラフト共重合体における塩素原子と酸素原子のモル比は1：0.04～1：1である）。塩素原子と酸素原子のモル比は、クロロプレン重合体に含まれる塩素原子の量と、エチレン性不飽和カルボン酸に含まれる酸素原子の量とのモル比を表すものであり、グラフト共重合体におけるエチレ

ン性不飽和カルボン酸のグラフト量を示す。例えば、酸素原子の含有量を増やすには、グラフトするエチレン性不飽和カルボン酸の量又は重合時間を増やし、クロロプレン重合体に対するエチレン性不飽和カルボン酸のグラフト量を増やせばよい。

[0036] グラフト共重合体における塩素原子及び酸素原子の含有量は、下記の方法で測定することができる。

(1) ゴムラテックスを $-60^{\circ}\text{C}$ で24時間凍結した後に凍結乾燥を行うことにより乾燥物を得る。

(2) 上述の乾燥物1.00gを2mm角(縦2mm×横2mm×高さ2mmの立方体)に切断して得られる小片をアセトン100mLに浸してアセトン溶液を得た後、マグネチックスターラー(例えば、アズワン株式会社製、CHPS-170DS、寸法:175mm×178mm)を用いてアセトン溶液を24時間攪拌する。当該操作(2)は、例えば $23^{\circ}\text{C}$ で行うことができる。

(3) アセトン溶液中の不溶物をろ過により回収した後に乾燥させる(例えば、真空乾燥機中で不溶物を24時間静置して乾燥させる)。

(4) エネルギー分散型X線分析装置(例えばオックスフォード・インストゥルメンツ製、INCAx-act)を取り付けた走査型電子顕微鏡(例えば株式会社日立ハイテクノロジーズ製、SU6600)を用いて測定する。

[0037] グラフト共重合体における塩素原子の含有量に対する酸素原子の含有量のモル比は、優れた初期接着強度を得つつ優れた常態接着強度を得やすい観点から、0.05以上、0.06以上、0.1以上、0.2以上、0.3以上、0.35以上、0.38以上、0.39以上、0.4以上、0.41以上、0.42以上、0.45以上、0.48以上、0.5以上、0.6以上、0.7以上、又は、0.8以上が好ましい。グラフト共重合体における塩素原子の含有量に対する酸素原子の含有量のモル比は、優れた初期接着強度を得つつ優れた常態接着強度を得やすい観点から、0.9以下、0.8以下、0.7以下、0.6以下、0.5以下、0.48以下、0.45以下、0.

42以下、0.41以下、0.4以下、0.39以下、0.38以下、0.35以下、0.3以下、0.2以下、0.1以下、又は、0.06以下が好ましい。

[0038] グラフト共重合体において、下記(1)～(4)で測定されるアセトン可溶分は、優れた初期接着強度を得つつ優れた常態接着強度を得やすい観点から、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、又は、1質量%未満が好ましい。アセトン可溶分は、0質量%であってよく、0質量を超えてよい。グラフト共重合体は、下記(1)～(4)で測定されるアセトン可溶分を、0質量%を超え3質量%以下の範囲で含有してよい。

(1) ゴムラテックスを $-60^{\circ}\text{C}$ で24時間凍結した後に凍結乾燥を行うことにより乾燥物を得る。

(2) 上述の乾燥物1.00gを2mm角(縦2mm×横2mm×高さ2mmの立方体)に切断して得られる小片をアセトン100mLに浸してアセトン溶液を得た後、マグネチックスターラー(例えば、アズワン株式会社製、CHPS-170DS、寸法:175mm×178mm)を用いてアセトン溶液を24時間攪拌する。当該操作(2)は、例えば $23^{\circ}\text{C}$ で行うことができる。

(3) アセトン溶液中の不溶物をろ過により取り除いた後、アセトン溶液をエバポレーターにより濃縮及び乾燥し、残渣の質量(A)を測定(精秤)する。

(4) 下記式によりアセトン可溶分を算出する。

$$\text{アセトン可溶分} = \text{残渣の質量 (A) [g]} / \text{前記乾燥物の質量 1.00 [g]} \times 100$$

[0039] 上述のアセトン可溶分は、グラフト共重合体を得る際に用いたエチレン性不飽和カルボン酸同士が重合して得られる重合体(メタクリル酸のホモポリマー等)などの量の指標として用いることができる。アセトン可溶分をこの範囲に調整することで、初期接着強度及び常態接着強度を向上させやすい。

[0040] (界面活性剤)

界面活性剤としては、特に限定するものではないが、ポリビニルアルコール；ロジン酸石鹼，不均化ロジン石鹼等の樹脂酸石鹼；ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸塩；ジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩； $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩等のアリールスルホン酸ホルマリン縮合物の塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル等の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高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどが挙げられる。

[0041] 界面活性剤の含有量（界面活性剤量）は、ゴムラテックスの安定性が向上する観点から、ゴムラテックス（固形分換算）の全量を基準として下記の範囲が好ましい。界面活性剤の含有量は、0.5質量%以上、0.7質量%以上、0.8質量%以上、1質量%以上、1.2質量%以上、1.4質量%以上、1.5質量%以上、1.6質量%以上、1.8質量%以上、又は、2質量%以上が好ましい。界面活性剤の含有量は、2.5質量%以下、2質量%以下、1.8質量%以下、1.6質量%以下、1.5質量%以下、1.4質量%以下、1.2質量%以下、1質量%以下、0.8質量%以下、又は、0.7質量%以下が好ましい。これらの観点から、界面活性剤の含有量は、0.5～2.5質量%が好ましい。界面活性剤の含有量は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0042] 界面活性剤は、上述の方法によってグラフト共重合体を得た後に添加してもよく、クロロプレン重合体の重合時（クロロプレン重合工程）、又は、グラフト共重合体を得る際（グラフト重合工程）に添加することもできる。

[0043] （その他の成分）

本実施形態に係るゴムラテックスは、要求性能に合わせて、粘着付与樹脂、増粘剤、イソシアネート、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、充填剤、加硫剤、加硫促進剤、消泡剤、防錆剤等を任意に含有することができる。例

例えば、本実施形態に係るゴムラテックスは、粘着付与樹脂、増粘剤及びイソシアネートを含有してよい。

[0044] [粘着付与樹脂]

粘着付与樹脂は、初期接着強度を向上させるために配合することができる。粘着付与樹脂としては、特に限定するものではなく、ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、 $\alpha$ -ピネン樹脂、 $\beta$ -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等が挙げられる。

[0045] 粘着付与樹脂の添加方法は、特に限定されるものではないが、ゴムラテックス中に樹脂を均一に分散させるためにエマルジョンとしてから添加することが好ましい。

[0046] 粘着付与樹脂の含有量（添加量）としては、ゴムラテックス100質量部（固形分換算）に対して20～80質量部が好ましい。粘着付与樹脂の含有量（添加量）をこの範囲に調整することで、初期接着強度及び常態接着強度のいずれもが良好となりやすい。

[0047] [増粘剤]

増粘剤は、接着剤の粘度を上げて、接着剤の塗布性又は作業性を改善するために配合することができる。粘着付与樹脂としては、特に限定するものではなく、カルボキシルメチルセルロース（CMC）水溶液、ヒドロキシルエチルセルロース水溶液、ポリビニルアルコール、親水性基含有合成樹脂エマルジョン等が挙げられる。

[0048] 増粘剤の含有量（添加量）としては、ゴムラテックス100質量部（固形分換算）に対して、0.01～1.0質量部又は0.05～0.5質量部が好ましい。増粘剤の含有量（添加量）をこの範囲に調整することで、接着剤の良好な経時安定性を得やすい。

[0049] [イソシアネート]

イソシアネートは、接着強度を向上させるために配合することができる。

イソシアネートとしては、特に限定するものではなく、イソシアン酸メチル、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

[0050] イソシアネートの含有量（添加量）としては、ゴムラテックス100質量部（固形分換算）に対して、1～10質量部又は2～5質量部が好ましい。増粘剤の含有量（添加量）をこの範囲に調整することで、良好な接着強度が得られやすい。

[0051] <水系接着剤組成物>

本実施形態に係る水系接着剤組成物は、本実施形態に係るゴムラテックスを含有する水系接着剤組成物であり、本実施形態に係るゴムラテックスが水系接着剤である態様（本実施形態に係るゴムラテックスにより構成される水系接着剤組成物）である。本実施形態に係る水系接着剤組成物は、有機溶剤を含有しなくてよい。有機溶剤の含有量は、水系接着剤組成物の全質量を基準として1.0質量%以下、0.5質量%以下、又は、0.1質量%以下であってよく、0質量%であってよい。

## 実施例

[0052] 以下、実施例により本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

[0053] <実施例1>

（クロロプレンラテックスAの製造）

内容量10Lの反応器に、窒素気流下で、水150質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（花王株式会社製：ネオペレックスG-65（純度：65質量%））4.0質量部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩（花王株式会社製：デモールN）0.7質量部、及び、亜硫酸水素ナトリウム0.5質量部を投入した後に固形分を溶解して溶液を得た。その後、溶液を攪拌しながら、クロロプレン100質量部、及び、1-ドデカンチオール0.55質量部を溶液に加えた。過硫酸カリウムを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下、10℃で重合を開始した。重合率が75%に達

したところで、チオジフェニルアミン 0.02 質量部を含む乳濁液を加えて重合を停止した。減圧下で未反応単量体を除去してラテックスを得た。水を加えて、ラテックス中の固形分濃度（質量濃度）が 20 質量%になるように調整することによりクロロプレンラテックス A（メルカプタン変性）を得た。クロロプレンラテックス中の固形分濃度は、クロロプレンラテックス 2 g を 125℃の熱風乾燥機で 1 時間乾燥させた際の乾燥前後の質量変化より算出した。

[0054] （グラフト共重合体ゴムラテックス a の製造）

100 質量部の上述のクロロプレンラテックス A を攪拌しながら、当該クロロプレンラテックス A にメタクリル酸 0.5 質量部及び 1-ドデカンチオール 0.005 質量部を加えた。過硫酸カリウムを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下、40℃で重合を開始した。重合率が 100%に達したところで重合を終了した。これにより、グラフト共重合体ゴムラテックス a を得た。

[0055] <実施例 2>

実施例 1 におけるメタクリル酸の使用量を 4 質量部に変更し、1-ドデカンチオールの使用量を 0.04 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体ゴムラテックス b を得た。

[0056] <実施例 3>

実施例 1 におけるメタクリル酸の使用量を 8 質量部に変更し、1-ドデカンチオールの使用量を 0.08 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体ゴムラテックス c を得た。

[0057] <実施例 4>

（クロロプレンラテックス B の製造）

実施例 1 における 1-ドデカンチオール 0.55 質量部をジエチルキサントゲンジスルフィド（大内新興化学工業株式会社製）0.55 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にしてクロロプレンラテックス B（キサントゲン変性）を得た。

## [0058] (グラフト共重合体ゴムラテックス d の製造)

100質量部の上述のクロロprenラテックスBを攪拌しながら、当該クロロprenラテックスBにメタクリル酸4質量部及び1-ドデカンチオール0.04質量部を加えた。過硫酸カリウムを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下、40℃で重合を開始した。重合率が100%に達したところで重合を終了した。これにより、グラフト共重合体ゴムラテックスdを得た。

## [0059] &lt;実施例5&gt;

(クロロprenラテックスCの製造)

実施例1における1-ドデカンチオール0.55質量部を硫黄0.55質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてクロロprenラテックスC(硫黄変性)を得た。

## [0060] (グラフト共重合体ゴムラテックス e の製造)

100質量部の上述のクロロprenラテックスCを攪拌しながら、当該クロロprenラテックスCにメタクリル酸4質量部及び1-ドデカンチオール0.04質量部を加えた。過硫酸カリウムを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下、40℃で重合を開始した。重合率が100%に達したところで重合を終了した。これにより、グラフト共重合体ゴムラテックスeを得た。

## [0061] &lt;実施例6&gt;

実施例2におけるメタクリル酸をアクリル酸に変更した以外は実施例2と同様にしてグラフト共重合体ゴムラテックスfを得た。

## [0062] &lt;実施例7&gt;

(クロロprenラテックスDの製造)

実施例1におけるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(花王株式会社製:ネオペレックスG-65(純度:65質量%))の使用量を4.0質量部から2.0質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてクロロprenラテックスD(メルカプタン変性)を得た。

## [0063] (グラフト共重合体ゴムラテックス g の製造)

100質量部の上述のクロロprenラテックスDを攪拌しながら、当該ク

クロロprenラテックスDにメタクリル酸4質量部及び1-ドデカンチオール0.04質量部を加えた。過硫酸カリウムを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下、40℃で重合を開始した。重合率が100%に達したところで重合を終了した。これにより、グラフト共重合体ゴムラテックスgを得た。

[0064] <実施例8>

(クロロprenラテックスEの製造)

実施例1におけるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(花王株式会社製:ネオペレックスG-65(純度:65質量%))の使用量を4.0質量部から6.0質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてクロロprenラテックスE(メルカプタン変性)を得た。

[0065] (グラフト共重合体ゴムラテックスhの製造)

100質量部の上述のクロロprenラテックスEを攪拌しながら、当該クロロprenラテックスEにメタクリル酸4質量部及び1-ドデカンチオール0.04質量部を加えた。過硫酸カリウムを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下、40℃で重合を開始した。重合率が100%に達したところで重合を終了した。これにより、グラフト共重合体ゴムラテックスhを得た。

[0066] <実施例9>

(クロロprenラテックスFの製造)

実施例2におけるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(花王株式会社製:ネオペレックスG-65(純度:65質量%))4.0質量部をポリビニルアルコール(デンカ株式会社製:B-05)4.0質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてクロロprenラテックスFを得た。

[0067] (グラフト共重合体ゴムラテックスiの製造)

100質量部の上述のクロロprenラテックスFを攪拌しながら、当該クロロprenラテックスFにメタクリル酸4質量部及び1-ドデカンチオール0.04質量部を加えた。過硫酸カリウムを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下、40℃で重合を開始した。重合率が100%に達したところで重合を終了した。これにより、グラフト共重合体ゴムラテックスiを得た。

## [0068] &lt;実施例 10&gt;

(クロロprenラテックスGの製造)

実施例2における重合開始温度を40℃に変更した以外は実施例2と同様にしてクロロprenラテックスG(メルカプタン変性)を得た。

## [0069] (グラフト共重合体ゴムラテックスjの製造)

100質量部の上述のクロロprenラテックスGを攪拌しながら、当該クロロprenラテックスGにメタクリル酸4質量部及び1-ドデカンチオール0.04質量部を加えた。過硫酸カリウムを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下、40℃で重合を開始した。重合率が100%に達したところで重合を終了した。これにより、グラフト共重合体ゴムラテックスjを得た。

## [0070] &lt;比較例1&gt;

実施例1におけるメタクリル酸の使用量を0.3質量部に変更し、n-ドデシルメルカプタンの使用量を0.003質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体ゴムラテックスkを得た。

## [0071] &lt;比較例2&gt;

実施例1におけるメタクリル酸の使用量を12質量部に変更し、n-ドデシルメルカプタンの使用量を0.12質量部に変更した以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体ゴムラテックスlを得た。

## [0072] &lt;比較例3&gt;

カルボキシル基変性クロロprenラテックス(デンカ株式会社製:LC-501)に水を混合することによって固形分濃度を20質量%に調整することにより得られたゴムラテックスmを使用した。

## [0073] &lt;比較例4&gt;

実施例1と同様にしてクロロprenラテックスAを製造した。得られたクロロprenラテックスA100質量部にポリメタクリル酸(PMA、富士フィルム和光純薬株式会社製)4.0質量部を加えた後、ポリメタクリル酸が溶解するまで25℃で攪拌した。これにより、ゴムラテックスnを得た。

## [0074] &lt;ゴムラテックスの評価&gt;

(重合体中における塩素原子／酸素原子のモル比)

上述のゴムラテックスを $-60^{\circ}\text{C}$ で24時間凍結した後に凍結乾燥を行うことにより乾燥物を得た。乾燥物1.00gを2mm角(縦2mm×横2mm×高さ2mm)の立方体に切断して小片を得た。 $23^{\circ}\text{C}$ において、小片をアセトン100mLに浸して(分散させて)アセトン溶液を得た後、マグネチックスターラー(アズワン株式会社製、CHPS-170DS、寸法:175mm×178mm)を用いてアセトン溶液を1時間攪拌した。

アセトン溶液中の不溶物(重合体)をろ過により回収した後、真空乾燥機中で不溶物を24時間静置して乾燥させた。エネルギー分散型X線分析装置(オックスフォード・インストゥルメンツ製、INCAx-act)を取り付けた走査型電子顕微鏡(株式会社日立ハイテクノロジーズ製、SU6600)を用いて測定し、重合体中における塩素原子及び酸素原子の含有量を定量した。測定結果に基づき、重合体中における塩素原子／酸素原子のモル比を算出した。結果を表1及び表2に示す。

[0075] <アセトン可溶分>

上述のゴムラテックスを $-60^{\circ}\text{C}$ で24時間凍結した後に凍結乾燥を行うことにより乾燥物を得た。乾燥物1.00gを2mm角(縦2mm×横2mm×高さ2mm)の立方体に切断して小片を得た。 $23^{\circ}\text{C}$ において、小片をアセトン100mLに浸して(分散させて)アセトン溶液を得た後、マグネチックスターラー(アズワン株式会社製、CHPS-170DS、寸法:175mm×178mm)を用いてアセトン溶液を1時間攪拌した。

アセトン溶液中の不溶物(重合体)をろ過により取り除いた。アセトン溶液をエバポレーターにより濃縮及び乾燥した後、残渣の質量(A)を測定(精秤)した。下記式のとおり残渣の質量(A)を乾燥物の質量で割ることでアセトン可溶分を算出した。結果を表1及び表2に示す。

アセトン可溶分 [質量%] = 残渣の質量 (A) [g] / 乾燥物の質量 (1.00 [g]) × 100

[0076] <界面活性剤量>

上述のゴムラテックスを純水で200倍に希釈した後に遠心分離して得られた上澄み25 $\mu$ Lを液体クロマトグラフィーで定量分析した。検量線を用いて、測定値に基づきゴムラテックス中の界面活性剤量を換算した。結果を表1及び表2に示す。

[0077] <重合率>

上述のゴムラテックス中の共重合体の重合率は下記式により算出した。但し、単量体の総仕込み量を100質量部とし、蒸発残分は、ゴムラテックスに含まれる共重合体を除いた不揮発成分を示している。

$$\text{共重合体の重合率 [\%]} = (\text{単量体の総仕込み量 [\text{質量部}] } \times \text{固形分濃度 [\text{質量\%}] } - \text{蒸発残分 [\text{質量部}] }) / \text{単量体の総仕込み量 [\text{質量部}] } \times 100$$

[0078] <水系接着剤組成物の調製>

実施例1～10及び比較例1～4のゴムラテックス100質量部（固形分換算）に対して、粘着付与樹脂としてタマノールE-100（荒川化学工業株式会社製、テルペンフェノール樹脂の53質量%エマルジョン）50質量部、増粘剤としてRM-8W（ローム&ハース社製、固形分17.5質量%）0.5質量部、及び、イソシアネートとしてタケネートWD-730（三井化学株式会社製、水分散ポリイソシアネート）2質量部を配合することにより水系接着剤組成物を得た。この水系接着剤組成物を用いて下記の方法で接着強度を評価した。

[0079] <接着強度>

（初期接着強度の評価試験）

塩化ビニルレザークロス（ヤマト化学工業株式会社製、品名：30エステル灰色漬、品番：Y321-715A、糊代部のサイズ：幅20mm×長さ70mm）2枚各々に200g（wet）/m<sup>2</sup>の上述の水系接着剤組成物を刷毛で塗布した。90℃雰囲気下で10分間乾燥させた後に塗布面同士を張り合わせ、ハンドローラーで圧着した。圧着後、10分間、23℃、50%RHの雰囲気下で静置し、引張試験機を用いて引張速度200mm/min

で180°剥離強度を測定した。結果を表1及び表2に示す。被着体である塩化ビニルレザークロスが破壊された場合は、表中、「材破」と表示した。

[0080] (常態接着強度の評価試験)

塩化ビニルレザークロス（ヤマト化学工業株式会社製、品名：30エステル灰色漬、品番：Y321-715A、糊代部のサイズは幅20mm×長さ70mm）2枚各々に、200g（wet）/m<sup>2</sup>の上述の水系接着剤組成物を刷毛で塗布した。90℃雰囲気下で10分間乾燥させた後に塗布面同士を張り合わせ、ハンドローラーで圧着した。圧着後、5日間、23℃、50%RHの雰囲気下で静置し、引張試験機を用いて引張速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。結果を表1及び表2に示す。被着体である塩化ビニルレザークロスが破壊された場合は、表中、「材破」と表示した。

[0081] [表1]

	単位	実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
グラフト共重合体ゴムラテックスの種類	—	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	
共重合体の構造	—	グラフト	グラフト	グラフト	グラフト	グラフト	グラフト	グラフト	グラフト	グラフト	グラフト	
クロロプレンラテックス	A(メルカプタン変性)	質量部	100	100	100	0	0	100	0	100	100	0
	B(キサントゲン変性)	質量部	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
	C(硫黄変性)	質量部	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
	D(メルカプタン変性)	質量部	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
	E(メルカプタン変性)	質量部	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
	F(PVA)	質量部	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
	G(メルカプタン変性)	質量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
	固形分濃度	質量%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
グラフト重合	メタクリル酸	質量部	0.5	4	8	4	4	0	4	4	4	4
	アクリル酸	質量部	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0
	1-ドデカンチオール	質量部	0.005	0.04	0.08	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	過硫酸カリウム	質量部	0.0005	0.004	0.008	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	重合率(固形分濃度より算出)	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
グラフト共重合体中の塩素原子と酸素原子のモル比(塩素原子:酸素原子)	—	1:0.06	1:0.38	1:0.82	1:0.41	1:0.40	1:0.48	1:0.42	1:0.41	1:0.39	1:0.40	
アセトン可溶分	質量%	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	
界面活性剤量	質量%	1.6	1.5	1.4	1.5	1.5	1.4	0.7	2.5	1.5	1.4	
初期接着強度	N/mm	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	
常態接着強度	N/mm	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	材破	

[0082]

[表2]

		単位	比較例			
			1	2	3	4
ゴムラテックスの種類		—	k	l	m	n
重合体の構造等		—	グラフト	グラフト	ランダム	CRラテックスとPMAとの混合物
クロロプレンラテックス	A(メルカプタン変性)	質量部	100	100	0	100
	LC-501(カルボキシ基変性)	質量部	0	0	100	0
	固形分濃度	質量%	20	20	20	20
グラフト重合	メタクリル酸	質量部	0.3	12	—	—
	1-ドデカンチオール	質量部	0.003	0.12	—	—
	過硫酸カリウム	質量部	0.0003	0.012	—	—
	重合率(固形分濃度より算出)	%	100	100	—	—
重合体中の塩素原子と酸素原子のモル比(塩素原子:酸素原子)		—	1:0.03	1:1.18	1:0.05	1:0.39
アセトン可溶分		質量%	1>	1>	1>	15
界面活性剤量		質量%	1.6	1.3	1.2	1.5
初期接着強度		N/mm	0.8	1.3	0.9	1.1
常態接着強度		N/mm	1.1	1.5	1.2	1.4

[0083] 表には示さなかったが、上述の実施例の水系接着剤組成物は、塩化ビニルレザークロス等の高極性材料と、天然ゴムシート等のジエン系ゴムシートとの接着、及び、天然ゴムシート同士の接着にも好適に使用できた（被着体の種類を除き、上述の初期接着強度及び常態接着強度の評価試験と同様の評価試験を行ったところ、被着体が破壊される結果（上述の「材破」の結果）が得られた）。

## 請求の範囲

- [請求項1]           グラフト共重合体と、界面活性剤と、を含有し、  
前記グラフト共重合体が、クロロプレン重合体鎖と、当該クロロプレン重合体鎖に結合すると共にエチレン性不飽和カルボン酸由来の構造単位を含むグラフト鎖と、を有し、  
前記グラフト共重合体における塩素原子の含有量に対する酸素原子の含有量のモル比が0.04～1である、ゴムラテックス。
- [請求項2]           前記エチレン性不飽和カルボン酸が、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1に記載のゴムラテックス。
- [請求項3]           前記グラフト共重合体において、下記(1)～(4)で測定されるアセトン可溶分が3質量%以下である、請求項1又は2に記載のゴムラテックス。  
(1) ゴムラテックスを-60℃で24時間凍結した後に凍結乾燥を行うことにより乾燥物を得る。  
(2) 前記乾燥物1.00gを2mm角に切断して得られる小片をアセトン100mLに浸してアセトン溶液を得た後、マグネチックスターラーを用いて前記アセトン溶液を24時間攪拌する。  
(3) 前記アセトン溶液中の不溶物をろ過により取り除いた後、前記アセトン溶液をエバポレーターにより濃縮及び乾燥し、残渣の質量を測定する。  
(4) 下記式によりアセトン可溶分を算出する。  
アセトン可溶分=残渣の質量[g] / 前記乾燥物の質量1.00[g] × 100
- [請求項4]           粘着付与樹脂、増粘剤及びイソシアネートを更に含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のゴムラテックス。
- [請求項5]           請求項1～4のいずれか一項に記載のゴムラテックスを含有する、水系接着剤組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/010650

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. C08C2/06(2006.01)i, C08F279/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L11/02(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09J111/02(2006.01)i, C09J151/06(2006.01)i FI: C08F279/02, C09J151/06, C09J11/06, C08C2/06, C08L51/06, C08L11/02, C08K5/29, C08L101/00, C09J111/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08C2/06, C08F279/02, C09J11/06, C08K5/29, C08L11/02, C08L51/06, C08L101/00, C09J111/02, C09J151/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2020
Registered utility model specifications of Japan		1996-2020
Published registered utility model applications of Japan		1994-2020
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-152183 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 25.08.2014 (2014-08-25), claims, particularly, claim 3, examples	1-3, 5 4
X Y	JP 58-89602 A (TOYO SODA MFG CO., LTD.) 28.05.1983 (1983-05-28), claims, examples	1-3, 5 4
X Y	JP 59-210917 A (TOYO SODA MFG CO., LTD.) 29.11.1984 (1984-11-29), claims, examples	1-3, 5 4
X Y	JP 5-70509 A (BAYER AG) 23.03.1993 (1993-03-23), claims, example 12	1-3, 5 4
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
		See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"&" document member of the same patent family
"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		
Date of the actual completion of the international search 13.05.2020	Date of mailing of the international search report 26.05.2020	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/010650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-525164 A (SKINPROTECT CORPORATION SDN BHD) 22.08.2016 (2016-08-22), claims, examples	1-3
Y	WO 2018/143159 A1 (DENKA CO., LTD.) 09.08.2018 (2018-08-09), claim 4	4

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/010650

JP 2014-152183 A	25.08.2014	(Family: none)
JP 58-89602 A	28.05.1983	(Family: none)
JP 59-210917 A	29.11.1984	(Family: none)
JP 5-70509 A	23.03.1993	EP 495365 A1 claims, example 12 DE 4101372 A CA 2059425 A
JP 2016-525164 A	22.08.2016	US 2016/0159992 A1 claims, examples WO 2015/006808 A1 EP 3022029 A2 TW 201514232 A CA 2918437 A CN 105492179 A
WO 2018/143159 A1	09.08.2018	EP 3578600 A2 claim 4 CN 110198979 A KR 10-2019-0112098 A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08C 2/06(2006.01)i; C08F 279/02(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C08K 5/29(2006.01)i;                  C08L 11/02(2006.01)i; C08L 51/06(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C09J 111/02(2006.01)i;                  C09J 151/06(2006.01)i                  FI: C08F279/02; C09J151/06; C09J11/06; C08C2/06; C08L51/06; C08L11/02; C08K5/29; C08L101/00;                  C09J111/02</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08C2/06; C08F279/02; C09J11/06; C08K5/29; C08L11/02; C08L51/06; C08L101/00; C09J111/02; C09J151/06</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
日本国実用新案公報	1922-1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																												
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																												
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-152183 A（電気化学工業株式会社）25.08.2014（2014-08-25） 特許請求の範囲（特に請求項3），実施例</td> <td>1-3, 5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 58-89602 A（東洋曹達工業株式会社）28.05.1983（1983-05-28） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-3, 5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 59-210917 A（東洋曹達工業株式会社）29.11.1984（1984-11-29） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-3, 5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 5-70509 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）23.03.1993（1993-03-23） 特許請求の範囲，実施例12</td> <td>1-3, 5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2014-152183 A（電気化学工業株式会社）25.08.2014（2014-08-25） 特許請求の範囲（特に請求項3），実施例	1-3, 5	Y		4	X	JP 58-89602 A（東洋曹達工業株式会社）28.05.1983（1983-05-28） 特許請求の範囲，実施例	1-3, 5	Y		4	X	JP 59-210917 A（東洋曹達工業株式会社）29.11.1984（1984-11-29） 特許請求の範囲，実施例	1-3, 5	Y		4	X	JP 5-70509 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）23.03.1993（1993-03-23） 特許請求の範囲，実施例12	1-3, 5	Y		4
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																											
X	JP 2014-152183 A（電気化学工業株式会社）25.08.2014（2014-08-25） 特許請求の範囲（特に請求項3），実施例	1-3, 5																											
Y		4																											
X	JP 58-89602 A（東洋曹達工業株式会社）28.05.1983（1983-05-28） 特許請求の範囲，実施例	1-3, 5																											
Y		4																											
X	JP 59-210917 A（東洋曹達工業株式会社）29.11.1984（1984-11-29） 特許請求の範囲，実施例	1-3, 5																											
Y		4																											
X	JP 5-70509 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）23.03.1993（1993-03-23） 特許請求の範囲，実施例12	1-3, 5																											
Y		4																											
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																													
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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																
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																												
“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	“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																												
“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	“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																												
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																												
“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																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.05.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.05.2020</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>堀 洋樹 4J 3034</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																												

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-525164 A (スキンプロテクト コーポレイション スンディリアン ブルハド) 22.08.2016 (2016 - 08 - 22) 特許請求の範囲, 実施例	1-3
Y	WO 2018/143159 A1 (デンカ株式会社) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09) 請求項 4	4

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/010650

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-152183 A	25.08.2014	(ファミリーなし)	
JP 58-89602 A	28.05.1983	(ファミリーなし)	
JP 59-210917 A	29.11.1984	(ファミリーなし)	
JP 5-70509 A	23.03.1993	EP 495365 A1 特許請求の範囲, 実施例12 DE 4101372 A CA 2059425 A	
JP 2016-525164 A	22.08.2016	US 2016/0159992 A1 特許請求の範囲, 実施例 WO 2015/006808 A1 EP 3022029 A2 TW 201514232 A CA 2918437 A CN 105492179 A	
WO 2018/143159 A1	09.08.2018	EP 3578600 A2 請求項4 CN 110198979 A KR 10-2019-0112098 A	