

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-152183

(P2014-152183A)

(43) 公開日 平成26年8月25日(2014.8.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 11/02 (2006.01)	CO8L 11/02	4J002
CO8F 279/02 (2006.01)	CO8F 279/02	4J026
CO8L 51/04 (2006.01)	CO8L 51/04	4J040
CO8L 29/04 (2006.01)	CO8L 29/04	
CO8L 71/02 (2006.01)	CO8L 71/02	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-20202 (P2013-20202)  
 (22) 出願日 平成25年2月5日(2013.2.5)

(71) 出願人 000003296  
 電気化学工業株式会社  
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号  
 日本橋三井タワー  
 (72) 発明者 石垣 雄平  
 新潟県糸魚川市大字青海2209 電気化学工業株式会社青海工場内  
 (72) 発明者 八嶋 裕之  
 新潟県糸魚川市大字青海2209 電気化学工業株式会社青海工場内  
 (72) 発明者 望月 健二  
 新潟県糸魚川市大字青海2209 電気化学工業株式会社青海工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリクロロブレンラテックス組成物、接着剤

(57) 【要約】

【課題】

貯蔵安定性や機械的安定性に優れたポリクロロブレンラテックス組成物、また、これを用いた粘度安定性に優れた接着剤を提供する。

【課題を解決するための手段】

ポリクロロブレン50～70質量%とポリクロロブレンにポリビニルアルコールを共重合させた変性ポリクロロブレン30～50質量%からなる混合ポリクロロブレン100質量部と、水60～120質量部と、ポリクロロブレンに共重合していない遊離ポリビニルアルコール0.1～8質量部と、ノニオン系界面活性剤0.5～2.0質量部を含有し、変性ポリクロロブレンに共重合しているポリビニルアルコールと遊離ポリビニルアルコールを合わせた全ポリビニルアルコール中の遊離ポリビニルアルコールの含有量が60%以下であり、遊離ポリビニルアルコールとノニオン系界面活性剤の含有量の比が75：25～10：90であるポリクロロブレンラテックス組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリクロロブレン 50 ~ 70 質量%とポリクロロブレンにポリビニルアルコールをグラフト重合させた変性ポリクロロブレン 30 ~ 50 質量%からなる混合ポリクロロブレン 100 質量部と、水 60 ~ 120 質量部と、ポリクロロブレンにグラフト重合していない遊離ポリビニルアルコール 0.1 ~ 8 質量部と、ノニオン系界面活性剤 0.5 ~ 2.0 質量部を含有し、変性ポリクロロブレンにグラフト重合しているポリビニルアルコールと遊離ポリビニルアルコールを合わせた全ポリビニルアルコール中の遊離ポリビニルアルコールの含有量が 60%以下であり、遊離ポリビニルアルコールとノニオン系界面活性剤の含有量の比が 75 : 25 ~ 10 : 90 であるポリクロロブレンラテックス組成物。

10

## 【請求項 2】

変性ポリクロロブレンが、ポリクロロブレン 90 ~ 99 質量%とポリビニルアルコール 1 ~ 10 質量%がグラフト重合したものであることを特徴とする請求項 1 記載のポリクロロブレンラテックス組成物。

## 【請求項 3】

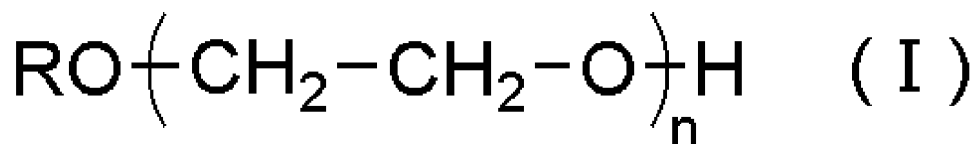
変性ポリクロロブレンが、ポリクロロブレン 90.00 ~ 99.69 質量%とエチレン性不飽和カルボン酸 0.01 ~ 5 質量%とポリビニルアルコール 0.3 ~ 5 質量%がグラフト重合したものであることを特徴とする請求項 1 記載のポリクロロブレンラテックス組成物。

## 【請求項 4】

ノニオン系界面活性剤が、式 I (式 I 中、R は炭素数 13 ~ 20 のアルキル基、n は 10 ~ 45 の整数を表す) で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテルであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 いずれか一項に記載のポリクロロブレンラテックス組成物。

20

## 【化 1】



30

## 【請求項 5】

ポリクロロブレンに共重合させたポリビニルアルコール及び遊離ポリビニルアルコールのケン化度が、いずれも 80 モル%以上のものであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 いずれか一項に記載のポリクロロブレンラテックス組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 5 いずれか一項に記載したポリクロロブレンラテックス組成物 100 質量部と、粘着付与樹脂 5 ~ 30 質量部と金属酸化物 0.1 ~ 10 質量部を含有する接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、ポリクロロブレンラテックス組成物及びそれを用いた接着剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリクロロブレンラテックスは、土木建築、合板、家具、靴、ウェットスーツなどを製造する際に用いられる水系接着剤、労働作業用手袋、実験用手袋、医療用手袋、ゴム系、風船などの浸漬成形品の材料、土木分野や建築分野における防水用塗膜の材料など、様々な分野で利用されている。特に、ポリビニルアルコールを乳化剤に使用して製造されたポリクロロブレンラテックスは、配合安定性や粘着性に優れているため、水系接着剤として利用されることが多い。しかしながら、ポリビニルアルコール以外の乳化剤を使用したポリ

50

クロロprenラテックスに比べて、機械的安定性が低い傾向があり、輸送中の振動や、攪拌機やポンプによる機械的剪断力が加わったりすると凝固物が生成することがある。このような問題を解決するため、いくつかの改良が検討されている。

【0003】

例えば、クロロpren(2-クロロ-1,3-ブタジエン)単独、またはクロロpren及びクロロprenと共重合可能な単量体を、HLB値が14~19のポリオキシエチレンアルキルエーテルとポリビニルアルコールの存在下で乳化重合することによって、粘度が低くハンドリング性に優れたポリクロロprenラテックス組成物を得る技術が知られている(例えば、特許文献1参照。)。また、乳化剤であるポリビニルアルコールとクロロprenを共重合させ、遊離ポリビニルアルコールを70%以下とすることで、接着物性を維持したまま、機械的安定性に優れたポリクロロprenラテックスを得る技術が知られている(例えば、特許文献2参照。)。 10

【0004】

これらの技術によって、ポリクロロprenラテックスの機械的安定性が改良される。しかしながら、高粘度の接着剤を得ようとして、特許文献1に記載されたポリクロロprenラテックス組成物にポリオキシエチレンアルキルエーテルを多量に添加すると、同時に増粘剤を多量に添加する必要が生じて配合物の貯蔵安定性が低下する場合があった。また、特許文献2のように、単に遊離ポリビニルアルコールを低く設定してしまうと、ポリクロロprenラテックス中のポリクロロpren粒子の表面がポリビニルアルコールで覆われてしまい、ポリマー粒子と増粘剤の相互作用が低下して経時的にポリクロロprenラテックスの粘度が低下する場合があった。 20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-008859号公報

【特許文献2】特開2012-188552号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、貯蔵安定性や機械的安定性に優れたポリクロロprenラテックス組成物、また、これを用いた粘度安定性に優れた接着剤を提供することを課題とする。 30

【課題を解決するための手段】

【0007】

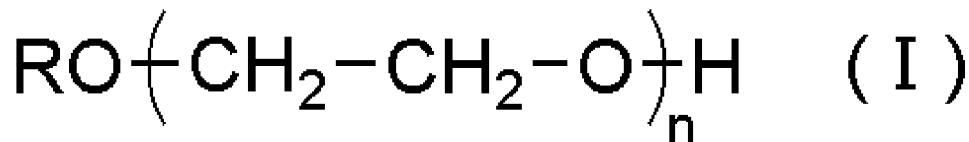
すなわち本発明は、ポリクロロpren50~70質量%とポリクロロprenにポリビニルアルコールをグラフト重合させた変性ポリクロロpren30~50質量%からなる混合ポリクロロpren100質量部と、水60~120質量部と、ポリクロロprenにグラフト重合していない遊離ポリビニルアルコール0.1~8質量部と、ノニオン系界面活性剤0.5~2.0質量部を含有し、変性ポリクロロprenにグラフト重合しているポリビニルアルコールと遊離ポリビニルアルコールを合わせた全ポリビニルアルコール中の遊離ポリビニルアルコールの含有量が60%以下であり、遊離ポリビニルアルコールとノニオン系界面活性剤の含有量の比が75:25~10:90であるポリクロロprenラテックス組成物である。 40

【0008】

変性ポリクロロprenは、ポリクロロpren90~99質量%とポリビニルアルコール1~10質量%がグラフト重合したものや、ポリクロロpren90.00~99.69質量%とエチレン性不飽和カルボン酸0.01~5質量%とポリビニルアルコール0.3~5質量%がグラフト重合したものであることが好ましい。

ノニオン系界面活性剤は、式I(式I中、Rは炭素数13~20のアルキル基、nは10~45の整数を表す)で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテルであることが好ましい。 50

【化 1】



ポリクロロブレンに共重合させたポリビニルアルコール及び遊離ポリビニルアルコールのケン化度は、いずれも 80 モル % 以上のものであることが好ましい。 10

ポリクロロブレンラテックス組成物は、ポリクロロブレンラテックス組成物 100 質量部と、粘着付与樹脂 5 ~ 30 質量部と金属酸化物 0.1 ~ 10 質量部を含有することで接着剤とすることができる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、貯蔵安定性や機械的安定性に優れたポリクロロブレンラテックス組成物、また、これを用いた粘度安定性に優れた接着剤が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

ポリクロロブレンラテックスとは、ポリクロロブレンと変性ポリクロロブレンからなる混合ポリクロロブレンが水中に分散しているラテックス（エマルジョン）である。 20

ポリクロロブレンとは、クロロブレンの単独重合体、または、クロロブレン及びクロロブレンと共重合可能な単量体との共重合体である。

【0011】

クロロブ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、硫黄、ブタジエン、イソブレン、スチレン、エチレン性不飽和カルボン酸があり、必要に応じて 2 種類以上用いても良い。

これらの単量体のなかでも、エチレン性不飽和カルボン酸を用いると、接着剤に酸化亜鉛や酸化マグネシウムといった金属酸化物を添加した時に、添加した金属酸化物に由来する 2 価金属イオンとエチレン性不飽和カルボン酸のカルボキシル基との間で架橋反応が起こる。このため、得られるポリクロロブレンラテックス組成物を接着剤とした際に、その耐熱性や耐溶剤性といった接着性能を向上させることができる。エチレン性不飽和カルボン酸としては、メタクリル酸及びそのエステル類やアクリル酸及びそのエステル類があり、メタクリル酸を用いることが最も好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸の仕込み量は、単量体の合計 100 質量部のうち 0.01 ~ 5 質量部とするとよい。 30

【0012】

ポリクロロブレンを得るためには、これらの単量体を、乳化剤としてのポリビニルアルコールの存在下で、重合開始剤、連鎖移動剤を用いて乳化重合し、所定の重合率となった際に重合停止剤を添加して重合を停止させればよい。 40

【0013】

乳化剤としてのポリビニルアルコールのケン化度は 80 モル % 以上、更に好ましくは 85 ~ 99 モル % のものを用いることが好ましい。また、ポリビニルアルコールの重合度は、200 ~ 3000、更に好ましくは 200 ~ 700 のものを用いることが望ましい。ポリビニルアルコールのケン化度及び重合度をこの範囲に調整することによって、クロロブレンの乳化重合操作を安定的に行うことができる。ケン化度と重合度は、JIS K 6726 に規定される方法で測定した値である。

【0014】

ポリビニルアルコールの添加量は、重合させる全単量体 100 質量 % に対して、1 ~ 5 質量 % が好ましい。1 質量 % 未満では、乳化重合の際の保護コロイドが不足することとなり 50

、重合安定性が不良となる傾向があり、5質量%を超えると、重合反応系の粘度が上昇して重合液を均一に攪拌できなくなり、得られる製品が均一なものでなくなる場合がある。

【0015】

重合開始剤としては、クロロプレンの重合に一般的に用いられるものを用いればよい。具体的には、過硫酸カリウム等の無機過酸化物、ケトンパーオキシド類、パーオキシケタール類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類等の有機過酸化物などがある。これらの中でも、安定した重合を行う上で過硫酸カリウムを使用することが好ましい。

【0016】

上記の重合開始剤に還元剤を併用してレドックス型重合開始剤とすることによって、乳化重合時の重合開始剤の活性を高めることも可能である。還元剤の具体例としては、亜硫酸ソーダ、硫酸第1鉄、アントラキノン - -スルホン酸ソーダ、フォルムアミジンスルホン酸、L-アスコルビン酸等が挙げられる。還元剤の添加量は、0.5質量%以下が好ましい。0.5質量%を越えると遊離ポリビニルアルコール量が増えてラテックスの安定性が低下する。

10

【0017】

連鎖移動剤としては、クロロプレンの重合に一般的に用いられるものを用いればよい。具体的には、n-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシ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やジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等がある。

20

【0018】

重合停止剤としては、クロロプレンの重合に一般的に用いられるものを用いればよい。具体的には、チオジフェニルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキノン、フェノチアジン、p-t-ブチルカテコール、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ヒドロキノンメチルエーテル、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス(6-t-4-メチルフェノール)、4,4-ブチレンビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ヒドロキシアミン等がある。

30

【0019】

ポリクロロプレンの重合率は、特に限定するものではないが、80~100%で任意に調節することができる。未反応単量体の除去(脱単量体)は、減圧加熱等の公知の方法によっておこなう。

【0020】

未反応単量体を除去して濃縮した後のポリクロロプレンのラテックスの固形分濃度は、40~65質量%の範囲であることが好ましい。固形分濃度が40質量%に満たないと、得られる接着剤の接着強度が低下する場合があり、65質量%を超えてしまうと、ポリクロロプレンのラテックスの機械的安定性が低下する場合がある。

40

ポリクロロプレンのラテックスの固形分濃度は、以下の方法で測定することができる。

<固形分濃度>

アルミ皿だけの質量をX(g)とする。ラテックス試料を2ml入れたアルミ皿の質量をY(g)とする。ラテックス試料を入れたアルミ皿を125℃で1時間乾燥させた後の質量をZ(g)とする。固形分濃度(%)は下式で算出する。

$$\text{固形分濃度}(\%) = \{ (Z - X) / (Y - X) \} \times 100$$

【0021】

変性ポリクロロプレンは、クロロプレンを乳化重合させる際に、乳化剤として添加したポリビニルアルコールをポリクロロプレんにグラフト重合させて得られたものであり、得られるポリクロロプレンのラテックス組成物を接着剤とした際に、その粘度安定性を向上させ

50

る効果を有するものである。

変性ポリクロロプレンの組成は、ポリクロロペン 90 ~ 99 質量%とポリビニルアルコール 1 ~ 10 質量%を有するものが好ましい。この範囲に設定することによって、得られる接着剤の粘度安定性を向上させる効果が高い。

変性ポリクロロプレンの組成は、重合時に添加するポリビニルアルコールの量や乳化重合の条件を調整することによって適宜調整することができる。

#### 【0022】

混合ポリクロロペン は、上述したポリクロロペンと変性ポリクロロペン を有するものである。

混合ポリクロロプレンの組成は、ポリクロロペン 50 ~ 70 質量%と変性ポリクロロペン 30 ~ 50 質量%とする。混合ポリクロロペン中の変性ポリクロロプレンの量が 30 質量%に満たないと、得られるポリクロロペンラテックス組成物の貯蔵安定性や機械的安定性が低下する。変性ポリクロロプレンの量が 50 質量%を超えてしまうと、得られるポリクロロペンラテックス組成物を接着剤とした際に、その常態接着力が低下してしまう。

#### 【0023】

混合ポリクロロペンを得るには、ポリクロロペンと変性ポリクロロプレンの配合量が上述の範囲になるように、予めクロロプレンの重合時に添加するポリビニルアルコールの量や乳化重合の条件を調整すればよい。

例えば、変性ポリクロロプレンの割合を増加させるには、クロロプレンの乳化重合時の重合温度を、5 ~ 45 の低温で行えばよい。重合温度を 30 ~ 40 の範囲に設定することにより、さらに変性ポリクロロプレンの生成率を向上させることができる。

また、混合ポリクロロペン は、ポリクロロペンと変性ポリクロロペン をそれぞれ別の工程で製造した後に目的の割合となるように混合して得ることもできる。

#### 【0024】

ポリクロロペンラテックス組成物に含まれる水は、ポリクロロペンラテックス組成物の貯蔵安定性と接着剤配合時の分散性を向上させるためのものである。

ポリクロロペンラテックス組成物に含まれる水の量が 60 質量部に満たないと、得られたポリクロロペンラテックス組成物を長期保存した際に凝集してしまったり、これを接着剤とする際に添加する化合物の分散性が悪く凝固してしまう。また、水の量が 120 質量部を越えてしまうと、ポリクロロペンラテックス組成物を長期保存した際に、水とその他の成分に層分離してしまったり、これを接着剤とした際に乾燥速度が低下して初期接着力が得られない場合がある。

ポリクロロペンラテックス組成物に含まれる水の好ましい含有量は、80 ~ 120 質量部である。

#### 【0025】

ポリクロロペンラテックス組成物に含まれる遊離ポリビニルアルコールは、クロロプレンの乳化重合の際に添加したポリビニルアルコールのうち、ポリクロロペンラテックス組成物中に残存したポリビニルアルコールである。ポリクロロペンラテックス組成物中に遊離ポリビニルアルコールを残存させることで、得られるポリクロロペンラテックス組成物に含まれる固形成分の沈降を抑えることができる。

遊離ポリビニルアルコールの含有量は、混合ポリクロロペン 100 質量部あたり 0.1 ~ 8 質量部である。

遊離ポリビニルアルコールの含有量が 0.1 質量部に満たない場合、ポリクロロペンラテックス組成物の粘度が低下し、得られるポリクロロペンラテックス組成物に含まれる固形成分の沈降を抑えることができない。

遊離ポリビニルアルコールの含有量が 8 質量部を越えてしまうと、得られるポリクロロペンラテックス組成物の貯蔵安定性や機械的安定性が低下してしまう。遊離ポリビニルアルコールの含有量は、0.1 ~ 3 質量部がより好ましい。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

変性ポリクロロブレンに共重合しているポリビニルアルコールと遊離ポリビニルアルコールを合わせた全ポリビニルアルコール中の遊離ポリビニルアルコールの含有量は60%以下の範囲とする。遊離ポリビニルアルコールの含有量が60%を越えてしまうと、得られるポリクロロブレンラテックス組成物の貯蔵安定性が低下してしまう。また、これを接着剤とするとその粘度安定性も低下してしまう。

【0027】

遊離ポリビニルアルコールの含有量を調整するには、上述の還元剤、連鎖移動剤、共重合単量体の量及び重合温度を調整すればよい。

遊離ポリビニルアルコールの量を増加させる場合は、例えば、還元剤や連鎖移動剤の添加量を多く設定したり、クロロブレンに共重合させる共重合単量体の量を増やしたり、重合温度を高く設定すればよい。

10

【0028】

遊離ポリビニルアルコールの含有量は、以下の方法で測定することができる。

<遊離ポリビニルアルコールの含有量の測定>

PETフィルム上に100 $\mu$ m用のアプリケーションャーを用いてポリクロロブレンラテックスを塗布し、23、50%RHの暗所で3日間静置乾燥し、さらに室温条件で真空乾燥した後、125で1時間乾燥してポリクロロブレンラテックスの乾燥皮膜を作成する。乾燥皮膜には、ポリクロロブレンの他、ポリビニルアルコール及びポリビニルアルコール以外の水溶性の化合物が含まれる。乾燥皮膜を100mlビーカーに1(g)量り取り、30の純水50gを加えて48時間浸漬し、皮膜中に存在する水溶性成分を抽出する。金網の過により皮膜を除去した後、抽出液を125で質量変化が無くなるまで乾燥固化し、得られた固形分の質量A(g)を測定する。この固形分には、遊離ポリビニルアルコールB(g)とポリビニルアルコール以外の水溶性の助剤が含まれる。

20

【0029】

皮膜1(g)中に含まれる、全ポリビニルアルコールの質量C(g)及びポリビニルアルコール以外の水溶性の助剤の質量D(g)は、ポリクロロブレンラテックスを得る仕込み条件から、全単量体の合計を100質量%とし、重合率をE(%), ポリビニルアルコールの質量%をF(質量%), ポリビニルアルコール以外の水溶性の助剤の質量%をG(質量%), これら以外の仕込み物質の合計質量%をH(質量%)として、下式で算出する。

$$C(g) = F / (E + F + G + H)$$

$$D(g) = G / (E + F + G + H)$$

30

遊離ポリビニルアルコールB(g)は、下式で算出する。

$$B(g) = A - D$$

全ポリビニルアルコール質量に対する遊離ポリビニルアルコールの質量%I(質量%)は、下式で算出する。

$$I(質量\%) = B / C$$

【0030】

ノニオン系界面活性剤は、得られるポリクロロブレンラテックス組成物中のポリマー粒子と増粘剤の親和性を向上させるために用いるものである。

ノニオン系界面活性剤は、HLBが12~16、分子量が500~2000のポリオキシアルキレンアルキルエーテルである。HLBが12より低いと接着剤とした時の耐水接着力が低下し、16を越えると重合時の安定性が低下する。また、分子量が500より小さいと粘度安定化の効果が得られず、2000を越えると粒子表面に占める面積が大きくなってポリビニルアルコールがポリクロロブレンに共重合することを阻害する場合がある。ノニオン系界面活性剤を添加するタイミングは、特に限定されず、単量体の重合時に乳化剤であるポリビニルアルコールと一緒に添加してもいいし、重合終了後の反応液に添加してもよい。

40

【0031】

このようなノニオン系界面活性剤としては、例えば、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ステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポ

50

リオキシエチレンセチルエーテルなどがある。

【0032】

ノニオン系界面活性剤の添加量は、重合させる全単量体の合計100質量部に対して、0.5~2.0質量部が好適である。0.5質量%未満では、接着剤配合物の粘度安定性を向上させる効果が十分得られず、2.0質量%を越えると、接着力が低下する。

【0033】

遊離ポリビニルアルコールとノニオン系界面活性剤の配合比は、75:25~10:90である。この範囲より遊離ポリビニルアルコールの比が高くなると、得られる接着剤の粘度安定性を向上させる効果が得られない。また、この範囲よりノニオン系界面活性剤の比が高くなると、得られる接着剤の耐熱接着力や粘度が低下してしまう。

10

【0034】

ポリクロロブレンラテックス組成物は、上述のノニオン系界面活性剤が必須であるが、必要に応じて、他のノニオン系界面活性剤を併用してもよい。他のノニオン系界面活性剤を併用することによって、クロロブレンを重合する際に、反応液が増粘することを抑えて、ポリクロロブレンラテックスに含まれる微少凝固物を減らすことができる。他のノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンソルビタンエーテル、ポリオキシエチレンひまし油エーテル等のポリオキシエチレン誘導体、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウリレート、ソルビタンモノパルミテート等のソルビタン脂肪酸エステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエレート等のグリセロールの脂肪酸エステル類、脂肪族アルカノールアミン、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンヒドロキシナフチルエーテル等がある。

20

【0035】

本発明におけるポリクロロブレンラテックス組成物は、ポリクロロブレンのトルエン不溶分が、20~80%であることが好ましい。この範囲であれば、初期接着力と耐熱接着力のバランス優れた接着剤が得られる。

【0036】

ポリクロロブレンラテックス組成物は、粘着付与樹脂と金属酸化物を含有させることで接着剤とすることができる。

【0037】

粘着付与樹脂は、得られる接着剤の初期接着強度や常態接着強度を向上させるために添加するものである。粘着付与樹脂としては、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、 $C_5$ 留分系石油樹脂、 $C_9$ 留分系石油樹脂、 $C_5/C_9$ 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ある。

30

【0038】

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、接着剤中に樹脂を均一に分散させるために、水性エマルジョンとしてから添加することが好ましい。粘着付与樹脂を水性エマルジョンとするには、トルエン等の有機溶剤に溶解させたものを乳化剤を用いて水中に乳化/分散させた後、有機溶剤を減圧しながら加熱して取り除く方法と、微粒子に粉砕して乳化/分散させる方法などがある。より微粒子のエマルジョンが作成できる前者が好ましい。

40

【0039】

粘着付与樹脂の添加量(固形分換算)は、ポリクロロブレンラテックス組成物100質量部に対して、5~30質量部が好ましい。添加量が5質量部未満では、得られる接着剤の初期接着力が不十分となる場合があり、添加量が30質量部を越えると得られる接着剤の被膜形成が阻害され接着不良が起こりやすくなる。

【0040】

金属酸化物は、得られる接着剤の耐水強度や耐熱強度を向上させるために添加するものである。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化鉄等がある。これらの化合物

50

の中でも、酸化亜鉛や酸化チタンを用いると、得られる接着剤の耐水強度を向上させる効果が高いため好ましい。

【0041】

金属酸化物の添加量は、ポリクロロブレンラテックス組成物100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。添加量が0.1質量部未満では、得られる接着剤の耐水強度や耐熱強度を向上させる効果が不十分となる場合があり、添加量が10質量部を越えると常態接着強度が低下する場合がある。

【実施例】

【0042】

実施例1

<ポリクロロブレンラテックス組成物の製造>

内容積3リットルの反応器を用い、窒素気流下で、水100質量部、ポリビニルアルコール（日本合成化学工業株式会社製ニチゴ－Gポリマー（登録商標）OKS-8041：ケン化度89モル%）3.5質量部、エチレン性不飽和カルボン酸（メタクリル酸）3.0質量部、亜硫酸ナトリウム0.1質量部、ノニオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンオレイルエーテル、花王株式会社製エマルゲン（登録商標）430、HLB：16.2、分子量：1570）0.5質量部を仕込み、溶解後、攪拌しながらクロロブレン97質量部とn-オクチルメルカプタン0.3質量部を加えた。過硫酸カリウムを開始剤として用い、窒素雰囲気下、40℃で重合し、重合率が95%に達したところでフェノチアジンの乳濁液を加えて重合を停止した。減圧下で未反応の単量体を除去した後、更に減圧下で水分を蒸発させて濃縮をおこない、固形分濃度50%のポリクロロブレンラテックス組成物を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物に含まれる変性ポリクロロブレンは全ポリクロロブレン中40質量%、変性ポリクロロブレン中のポリビニルアルコールの量は6.7質量%、遊離ポリビニルアルコールは0.8質量部、ノニオン系界面活性剤は0.5質量部、全ポリビニルアルコール中の遊離ポリビニルアルコールの含有量は23%、遊離ポリビニルアルコールとノニオン系界面活性剤の含有量の比は61：39であった。

【0043】

<ポリクロロブレンラテックス組成物の評価>

貯蔵安定性

ポリクロロブレンラテックス組成物235gを胴径19.5cm、容積225mlのガラス容器に入れ密閉したものを8本用意した。その全てを40℃で保存し、1週間毎にそのうちの一本を取り出し、中のポリクロロブレンラテックスを100メッシュの金網でろ過した。ガラス容器の底に残ったラテックスの厚みが2mm以上となるか、金網に残った凝固物を110℃で3時間乾燥した凝固物が、ポリクロロブレンラテックスの固形分に対して0.005%以上となるまでの期間を記録した。

【0044】

機械的安定性

ポリクロロブレンラテックス組成物50gを、JISK6828に準拠してマーロン式試験装置を用い、荷重10kg、回転数1000rpmのせん断力を10分間加えた際に発生した凝固物の量を評価した。評価結果を表1に示した。表中の値は、生成した凝固物を乾燥計量して下記の式により算出したものであり、小さいものほどせん断力に対して安定であることを示す。

機械的安定性(%) = 凝固物乾燥質量g / 50g (ラテックス量) × 100

【0045】

<接着剤の製造>

得られたポリクロロブレンラテックス組成物100質量部（固形分換算）に、粘着付与樹脂（荒川化学工業社製タマノールE-100）50質量部、金属酸化物（酸化亜鉛：大崎工業社製AZ-SW）1質量部を添加し、スリーワンモータを用いて攪拌した。この溶液の粘度が25 × 30rpmの3000～4000mPa・sとなるように増粘剤（ロー

10

20

30

40

50

ムアンドハース社製 R M - 8 W ) を添加して接着剤を得た。

【 0 0 4 6 】

< 接着剤の評価 >

粘度安定性

得られた接着剤を 2 2 5 m l のガラス容器に入れ、4 0 ° で保存し、1 週間毎にブルックフィールド型粘度計を用いて 2 5 0 0 x 3 0 r p m の粘度を測定し、粘度が 1 , 5 0 0 以下になるまでの期間を計測した。

【 0 0 4 7 】

接着サンプルの作製

得られた接着剤を、帆布 ( 2 5 x 1 5 0 m m ) 2 枚にそれぞれ 3 0 0 g ( 固形分 ) / m <sup>2</sup> となるように刷毛で塗布し、8 0 ° 雰囲気下 9 分間乾燥し、室温で 1 分間放置後に塗布面を張り合わせハンドローラーで圧着して接着サンプルを得た。得られた接着サンプルについて、以下の評価を行った。

初期剥離強度

ローラー圧着後、室温にて 1 0 分間放置し、引張り試験機を用いて引張り速度 2 0 0 m m / m i n で 1 8 0 ° 剥離強度を測定した。

常態剥離強度

得られた接着サンプルを室温にて 7 日間放置した後、引張り試験機を用いて引張り速度 2 0 0 m m / m i n で 1 8 0 ° 剥離強度を測定した。

耐水強度

得られた接着サンプルを室温にて 7 日間放置した後、さらに、2 3 0 の水中に 2 日間浸漬し、引張り試験機を用いて引張り速度 2 0 0 m m / m i n で 1 8 0 ° 剥離強度を測定した。

耐熱接着力

得られた接着サンプルを室温にて 7 日間放置した後、さらに、8 0 ° 雰囲気下に 1 5 分間放置した、8 0 ° 雰囲気下で 2 0 0 m m / 分の速度で T 型剥離試験を行った。

【 0 0 4 8 】

実施例 1 及び以下に示す実施例 2 ~ 5 の処方と評価結果を表 1 に示した。また、実施例 6 ~ 1 0 、比較例 1 ~ 1 1 の処方と評価結果を表 2 ~ 表 4 に示した。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

【表 1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	
重合処方	クロロプレン	97	98	97	100	95	
	ポリビニルアルコール	3.5	3	3.5	3	3	
	ケン化度	89	89	89	89	89	
	エチレン性不飽和カルボン酸	3	2	3	5	5	
	水	100	100	100	80	100	
	ポリオキシエチレンオレイルエーテル	0.5	0.5	2.0	1.0	0.5	
	添加方法	重合時添加	重合時添加	重合時添加	重合時添加	重合時添加	
	n-オクチルメルカプタン	0.3	0.3	0.3	0.25	0.3	
	重合温度	40	40	35	45	45	
	混合ポリクロロプレン	質量部	100	100	100	100	
変性ポリクロロプレン	質量%	60	60	61	63	60	
変性ポリクロロプレンに共重合したポリビニルアルコールの量	質量%	40	40	39	37	40	
混合ポリクロロプレンに共重合したエチレン性不飽和カルボン酸の量	質量%	6.7	6.2	8.0	4.4	5.2	
ポリクロロプレンラテックス組成物の配合		0.9	0.6	0.9		1.5	
ポリクロロプレンラテックス組成物の評価	水	質量部	100	100	100	80	100
	遊離ポリビニルアルコール	質量部	0.8	0.5	0.4	1.4	0.9
	ノニオン系界面活性剤	質量部	0.5	0.5	2.0	1.0	0.5
	遊離ポリビニルアルコールの含有量	%	23	17	12	46	31
	遊離ポリビニルアルコールとノニオン系界面活性剤の含有量の比		61:39	50:50	16:84	58:42	64:36
	貯蔵安定性	週間	8	8	8	8	8
	機械的安定性	%	0.08	0.07	0.09	0.01	0.10
接着剤の配合	粘着付与樹脂	質量部	50	50	50	50	50
	金属酸化物	質量部	1	1	1	1	1
	粘度安定性	週間	8	8	7	8	7
接着剤の評価	初期剥離強度	[N/mm	4.6	4.6	4.4	4.7	4.6
	常態剥離強度	[N/mm	6.7	6.8	6.8	6.5	6.7
	耐水強度	[N/mm	3.2	3.0	2.8	2.7	3.4
	耐熱接着力	[N/mm	2.6	2.3	2.6	1.8	3.2

10

20

30

40

【0050】

実施例 2

ポリクロロプレンラテックス組成物を製造する際に、クロロプレン、乳化剤としてのポリビニルアルコール及びエチレン性不飽和カルボン酸としてのメタクリル酸それぞれの添加

50

量を表 1 に記載した量に変更して、実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 1 】

実施例 3

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、ノニオン系界面活性剤の添加量を表 1 に記載した量に変更し、かつ重合温度を表 1 に記載した温度に変更して実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 2 】

実施例 4

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、クロロブレンに共重合させるエチレン性不飽和カルボン酸を用いずに、ポリビニルアルコール、水、ノニオン系界面活性剤、n - オクチルメルカプタンそれぞれの添加量を表 1 に記載した量に変更し、かつ重合温度を表 1 に記載した温度に変更して実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 3 】

実施例 5

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、クロロブレン、乳化剤としてのポリビニルアルコール及びエチレン性不飽和カルボン酸としてのメタクリル酸それぞれの添加量を表 1 に記載した量に変更し、かつ重合温度を表 1 に記載した温度に変更して実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 4 】

10

20

【表 2】

		実施例							
		6	7	8	9	10			
重合処方	クロロブレン	97	97	97.5	98	98			
	ポリビニルアルコール	3	3	3	3	3			
	ケン化度		89	89	89	89	89		
	エチレン性不飽和カルボン酸	3	3	2.5	2	2			
	水	100	100	120	100	100			
	ポリオキシエチレンオレイルエーテル					0.5			
	ポリオキシエチレンステアシルエーテル	0.5							
	ポリオキシエチレンアルキルエーテル		0.5						
	ポリオキシエチレンセチルエーテル			0.5					
	添加方法		重合時添加	重合時添加	重合時添加	重合時添加	重合時添加	後添加	後添加
n-オクチルメルカプタン		0.3	0.35	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
重合温度		35	45	45	40	40			
混合ポリクロロブレン		100	100	100	100	100			
ポリクロロブレン		質量部	質量%	質量%	質量%	質量%			
変性ポリクロロブレン		69	62	70	70	65			
変性ポリクロロブレンに共重合したポリビニルアルコールの量		質量%	質量%	質量%	質量%	質量%			
変性ポリクロロブレンに共重合したポリビニルアルコールの量		8.4	4.0	7.9	8.4	6.2			
ポリクロロブレンラテックス組成物の配合		0.9	0.9	0.7	0.6	0.6			
混合ポリクロロブレンに共重合したエチレン性不飽和カルボン酸の量		100	100	120	100	100			
水		質量部	質量部	質量部	質量部	質量部			
遊離ポリビニルアルコール		0.4	1.5	0.6	0.5	0.8			
ノニオン系界面活性剤		0.5	0.5	0.5	0.5	1.0			
遊離ポリビニルアルコールの含有量		12	49	20	15	27			
遊離ポリビニルアルコールとノニオン系界面活性剤の含有量の比		44:56	75:25	54:46	50:50	44:56			
ポリクロロブレンラテックス組成物の評価		7	8	7	7	8			
貯蔵安定性		週間	%	0.09	0.09	0.08			
機械的安定性		0.08	0.09	0.09	0.02	0.08			
粘着付与樹脂		質量部	質量部	質量部	質量部	質量部			
金属酸化物		50	50	50	50	50			
粘着剤の配合		1	1	1	2	1			
粘着剤の評価		質量部	質量部	質量部	質量部	質量部			
粘着剤の配合		8	8	8	8	8			
粘着剤の評価		週間	%	0.09	0.09	0.08			
初期剥離強度		[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]			
常態剥離強度		4.6	4.5	4.6	4.6	4.5			
耐水強度		6.9	6.8	6.4	6.7	6.8			
耐熱接着力		[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]			
		3.1	3.1	3.0	2.9	2.9			
		2.6	2.5	2.5	2.3	2.3			

10

20

30

40

【0055】

実施例 6

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、乳化剤としてのポリビニルアルコールそれぞれの添加量及びノニオン系界面活性剤の種類を表2に記載した量に変更し、かつ

50

重合温度を表 2 に記載した温度に変更して実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 6 】

実施例 7

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、乳化剤としてのポリビニルアルコールの添加量及びノニオン系界面活性剤の種類を表 2 に記載したように変更し、かつ重合温度を表 2 に記載した温度に変更して実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 7 】

実施例 8

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、乳化剤としてのポリビニルアルコール、エチレン性不飽和カルボン酸、水、n - オクチルメルカプタンそれぞれの添加量及びノニオン系界面活性剤の種類を表 2 に記載したように変更し、かつ重合温度を表 2 に記載した温度に変更して実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 8 】

実施例 9

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、クロロブレン、乳化剤としてのポリビニルアルコール、エチレン性不飽和カルボン酸それぞれの添加量及びノニオン系界面活性剤の添加方法を表 2 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物を得た。得られたポリクロロブレンラテックス組成物を用いて金属酸化物の添加量を表 2 に記載した量に変更して実施例 1 と同様に接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 5 9 】

実施例 1 0

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、クロロブレン、乳化剤としてのポリビニルアルコール、エチレン性不飽和カルボン酸及びノニオン系界面活性剤それぞれの添加量及びノニオン系界面活性剤の添加方法を表 2 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 6 0 】

10

20

30

【表 3】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
クロロブレン	97	97	97	97	96.5	97
ポリビニルアルコール	3	3	3	3	3	3
ケン化度	89	89	85	89	89	89
エチレン性不飽和カルボン酸	3	3	3	3	3.5	3
水	100	100	50	130	100	100
ポリオキシエチレンオレイルエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
添加方法	重合時添加	重合時添加	重合時添加	重合時添加	重合時添加	重合時添加
n-オクチルメルカプトタン	0.3	0.25	0.35	0.3	0.3	0.3
重合温度	45	40	40	40	40	40
混合ポリクロロブレン	質量部	100	100	100	100	100
ポリクロロブレン	質量%	45	75	50	65	50
変性ポリクロロブレン	質量%	55	25	50	35	50
変性ポリクロロブレンに共重合したポリビニルアルコールの量	質量%	1.2	1.4	1.5	1.7	1.8
ポリクロロブレンラテックス組成物の配合	混合ポリクロロブレンに共重合したエチレン性不飽和カルボン酸の量	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
水	質量部	100	100	50	130	100
遊離ポリビニルアルコール	質量部	1.8	1.6	1.5	1.3	0.0
ノニオン系界面活性剤	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
遊離ポリビニルアルコールの含有量	%	60	53	50	43	40
遊離ポリビニルアルコールとノニオン系界面活性剤の含有量の比		78:22	76:24	75:25	72:27	-
ポリクロロブレンラテックス組成物の評価	貯蔵安定性	8	1	1	2	4
機械的安定性	%	0.07	0.50	0.04	0.02	0.06
粘着付与樹脂	質量部	50	50	50	50	50
金属酸化物	質量部	1	1	1	1	1
粘着剤の配合	週間	4	1	2	4	2
粘着剤の配合	初期剥離強度	[N/mm]	4.6	4.7	0.8	4.3
粘着剤の配合	常態剥離強度	[N/mm]	5.5	6.5	6.9	6.8
粘着剤の配合	耐水強度	[N/mm]	3.3	3.0	3.1	3.6
粘着剤の配合	耐熱接着力	[N/mm]	1.8	2.0	1.8	2.0

10

20

30

40

50

【0061】

比較例 1

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、乳化剤としてのポリビニルアルコールの添加量及び重合温度を表3に記載したように変更し実施例1と同様にポリクロロブレン

ンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 6 2 】

比較例 2

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、n - オクチルメルカプタンの添加量を表 3 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 6 3 】

比較例 3

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、水、n - オクチルメルカプタンの添加量を表 3 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 6 4 】

比較例 4

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、乳化剤としてのポリビニルアルコール及び水の添加量を表 3 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 6 5 】

比較例 5

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、クロロブレン及びエチレン性不飽和カルボン酸それぞれの添加量を表 3 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 6 6 】

比較例 6

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、乳化剤としてのポリビニルアルコールの添加量を表 3 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

【表 4】

	比較例					
	7	8	9	10	11	
重合処方	クロロブレン	98.5	97	97	98	98.8
	ポリビニルアルコール	3	2.8	4	3.5	1.5
	ケン化度	89	89	89	89	89
	エチレン性不飽和カルボン酸	1.5	3	3	2	1.2
	水	100	100	100	100	100
	ポリオキシエチレンオレイルエーテル	0.5	0.5	1.0	0.5	1.9
	添加方法	重合時添加	重合時添加	重合時添加	後添加	後添加
	n-オクチルメルカプタン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
	重合温度	45	45	40	50	40
	混合ポリクロロブレン	100	100	100	100	100
質量部						
ポリクロロブレン	59	65	53	57	56	
質量%						
変性ポリクロロブレン	41	35	47	43	44	
質量%						
変性ポリクロロブレンに共重合したポリビニルアルコールの量	2.0	2.2	1.2	1.5	1.4	
質量%						
ポリクロロブレンラテックス組成物の配合	0.4	0.9	0.9	0.6	0.4	
混合ポリクロロブレンに共重合したエチレン性不飽和カルボン酸の量						
水	100	100	100	100	100	
質量部						
遊離ポリビニルアルコール	1.0	0.6	2.8	2.0	0.1	
質量部						
ノニオン系界面活性剤	0.5	0.5	1.0	0.4	2.1	
質量部						
遊離ポリビニルアルコールの含有量	32	21	70	57	5	
質量%						
遊離ポリビニルアルコールとノニオン系界面活性剤の含有量の比	66:34	54:46	73:27	83:17	5:95	
ポリクロロブレンラテックス組成物の評価	4	4	2	2	2	
貯蔵安定性	週間					
機械的安定性	%					
粘着付与樹脂	0.03	0.04	0.02	0.05	0.03	
質量部						
金属酸化物	50	50	50	50	50	
質量部						
粘度安定性	1	1	1	1	1	
週間						
初期剥離強度	1	1	1	2	8	
[N/mm]						
常態剥離強度	4.6	0.9	4.5	4.6	4.2	
[N/mm]						
耐水強度	6.7	4.9	6.4	6.7	6.8	
[N/mm]						
耐熱接着力	3.0	1.4	3.1	3.1	2.7	
[N/mm]						
	1.2	1.8	1.8	1.5	0.9	

10

20

30

40

【0068】

比較例 7

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、クロロブレン、乳化剤としてのポリビニルアルコール、エチレン性不飽和カルボン酸それぞれの添加量及び重合温度を表 4 に

50

記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【0069】

比較例 8

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、乳化剤としてのポリビニルアルコールの添加量及び重合温度を表 4 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【0070】

比較例 9

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、乳化剤としてのポリビニルアルコール及びノニオン系界面活性剤それぞれの添加量を表 4 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【0071】

比較例 10

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、クロロブレン、エチレン性不飽和カルボン酸それぞれの添加量及びノニオン系界面活性剤の添加方法を表 4 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

【0072】

比較例 11

ポリクロロブレンラテックス組成物を製造する際に、クロロブレン、乳化剤としてのポリビニルアルコール、エチレン性不飽和カルボン酸、ノニオン系界面活性剤、n - オクチルメルカプタンそれぞれの添加量及びノニオン系界面活性剤の添加方法を表 4 に記載したように変更し実施例 1 と同様にポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を得た。

得られたポリクロロブレンラテックス組成物及び接着剤を実施例 1 と同様に評価した。

10

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 111/02	(2006.01)	C 0 9 J 111/02	
C 0 9 J 11/08	(2006.01)	C 0 9 J 11/08	
C 0 9 J 151/04	(2006.01)	C 0 9 J 151/04	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 129/04	(2006.01)	C 0 9 J 129/04	
C 0 9 J 111/00	(2006.01)	C 0 9 J 111/00	
C 0 9 J 171/02	(2006.01)	C 0 9 J 171/02	

Fターム(参考) 4J002 AC091 BE023 BE024 BN142 CH023 CH024 FD203 FD204 FD313 FD314  
GJ01  
4J026 AA71 BA13 BB01 DA04 FA04 GA09  
4J040 CA141 DD022 DL141 EE012 HA136 JA03 KA26 KA38 KA42 LA11  
MA08 MA09 MA10 MA12 MA13 NA05 NA12 NA13