(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4829069号
(P4829069)

(45)発行日　平成23年11月30日(2011.11.30)　(24)登録日　平成23年9月22日(2011.9.22)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 31/02	(2006.01)	C08L	31/02
C08F 218/04	(2006.01)	C08F	218/04
C08F 2/22	(2006.01)	C08F	2/22
C08K 5/00	(2006.01)	C08K	5/00
B05D 7/24	(2006.01)	B05D	7/24　３０１Ｆ

請求項の数 22　外国語出願　(全 30 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-283508 (P2006-283508)
(22)出願日　平成18年10月18日 (2006.10.18)
(65)公開番号　特開2007-154163 (P2007-154163A)
(43)公開日　平成19年6月21日 (2007.6.21)
審査請求日　平成19年1月18日 (2007.1.18)
(31)優先権主張番号　11/254,099
(32)優先日　平成17年10月19日 (2005.10.19)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　508286843
ワッカー　ケミカル　コーポレイション
アメリカ合衆国，ミシガン　４９２２１－９３９７，エイドリアン，サットン　ロード　３３０１
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ビニルエステルをベースとしたポリマーラテックス組成物及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水性媒体中の半連続ラジカル乳化重合による、ビニルエステル系ポリマーラテックス組成物の製造方法であって、

前記方法は、モノマーの全質量に基づいて０．１質量％未満の保護コロイドの存在下及びモノマーの全質量に基づいて１．０質量％以下の界面活性剤の存在下で実施され、

前記ビニルエステル系ポリマーラテックス組成物が、下記（ａ）～（ｆ）；

（ａ）２０～９６質量％のビニルエステルモノマー；

（ｂ）３～６０質量％のエチレンモノマー；

（ｃ）１～２０質量％の、Ｎ－アルキロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド、及びそれらの混合物から成る群から選択される後架橋モノマー；

（ｄ）０～５質量％のビニルスルホネートモノマー；

（ｅ）０～５質量％の不飽和カルボン酸モノマー；並びに

（ｆ）０～３０質量％の、モノマーＸ、モノマーＹ、及びモノマーＺから成る群から選択される少なくとも１つの共重合性モノマー：

の重合単位を含んでおり、ここで、全てのパーセンテージは、前記モノマーの合計質量に基づいており、そして前記モノマーの前記合計質量は１００質量％であり、そして

（ｉ）モノマーＸは、$C_{1\sim10}$アルキルアクリレートモノマー、及びそれらの混合物から成る群から選択され、

（ｉｉ）モノマーＹは、ビニル－$C_{5\sim18}$アシルエステル、不飽和ジカルボン酸$C_{1\sim10}$モノ及びジアルキルエステル、不飽和ジカルボン酸無水物、不飽和ジカルボン酸一又は二酸ハロゲン化物、及びそれらの混合物から成る群から選択され、そして
（ｉｉｉ）モノマーＺは、モノエチレン系不飽和の、水溶性の機能性モノマー、ポリエチレン系不飽和の前架橋モノマー、連鎖移動剤、及びそれらの混合物から成る群から選択され、ここで、前記モノエチレン系不飽和の、水溶性の機能性モノマーが、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルピロリドン、２－アクリルアミドプロパンスルホン酸、２－アクリルアミドプロパンスルホン酸の塩、及びそれらの混合物から成る群から選択され、そして前記ポリエチレン系不飽和の前架橋モノマーが、ジビニルアジペート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ジビニルベンゾール、及びそれらの混合物から成る群から選択され、
前記製造方法が；
（ｉ）前記モノマーの一部を含む反応容器初期投入物を準備する第一の段階；そして
（ｉｉ）残ったモノマーを、１回又は２回以上の供給で、前記反応容器初期投入物に添加する第二の段階、ここで、第二の段階は、３未満のｐＨで実施される：
を含み、
ここで、前記反応容器初期投入物が、
－前記ビニルエステルモノマーの全質量の少なくとも一部；
－前記エチレンモノマーの少なくとも一部；
－前記後架橋モノマーの少なくとも一部；及び
－存在する場合には、前記ビニルスルホネートモノマーの少なくとも一部：
を含む水相を含む、
前記製造方法。
【請求項２】
前記後架橋モノマーが、アクリルアミドをさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
段階（ｉｉ）において、重合開始剤系を、残ったモノマーと共に、前記初期投入物に添加する、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記界面活性剤の量が、モノマーの全質量に基づいて、０～０．１質量％である、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
界面活性剤を含まない、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記ビニルエステルモノマーが、ビニル－$C_{2\sim18}$－アシルエステル、ビニルハライド、及びそれらの混合物から成る群から選択され、
前記不飽和カルボン酸モノマーが、$C_{3\sim6}$アルケン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、及びそれらの混合物から成る群から選択され、
ここで、前記$C_{3\sim6}$アルケン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、及びそれらの混合物から成る群から選択され、そして
前記ビニルスルホネートモノマーが、ビニルスルホン酸又はその塩である、
請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記ビニルエステルモノマーが、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ビニルベルサテート、ビニルラウレート、ビニルクロライド、及びそれらの混合物から成る群から選択され；そして
前記後架橋モノマーが、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－イソブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド、及びそれらの混合物から成る群から選択される、

請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記ビニルエステルモノマーがビニルアセテートであり；
前記後架橋モノマーがＮ－メチロールアクリルアミドであり；
前記ビニルスルホネートモノマーがビニルスルホン酸又はその塩であり；そして
前記不飽和カルボン酸モノマーがアクリル酸である、
請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記$C_{1\sim10}$アルキルアクリレートモノマーが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシルエチルアクリレート、ヒドロキシルプロピルアクリレート、及びそれらの混合物から成る群から選択され、
前記ビニル－$C_{5\sim18}$アシルエステルが、５～１１個の炭素原子を有する１つ又は２つ以上のα分岐モノカルボン酸のビニルエステル、ビニルラウレート、及びそれらの混合物から成る群から選択され、
前記不飽和ジカルボン酸ジエステルが、ジイソプロピルフマレート、ジ（２－エチルヘキシル）フマレート、及びジ（２－エチルヘキシル）マレエートから成る群から選択される、
請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記$C_{1\sim10}$アルキルアクリレートモノマーが、ブチルアクリレートであり、そして前記ビニル－$C_{5\sim18}$アシルエステルが、５～１１個の炭素原子を有する１つ又は２つ以上のα分岐モノカルボン酸のビニルエステルである、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記モノマーの全質量に基づいて；
（ａ）４０～９５．３質量％の、前記ビニルエステルモノマー；
（ｂ）５～３０質量％の、前記エチレンモノマー；
（ｃ）１～１０質量％の、前記後架橋モノマー；
（ｄ）０．２～２質量％の、前記ビニルスルホネートモノマー；及び
（ｅ）０．５～２質量％の、前記不飽和カルボン酸モノマー：
の重合単位を含む、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記ビニルエステルモノマーが、ビニルアセテートを含み；
前記後架橋モノマーが、Ｎ－メチロールアクリルアミドを含み；
前記ビニルスルホネートモノマーが、ビニルスルホン酸ナトリウムを含み；
前記不飽和カルボン酸モノマーが、アクリル酸を含み；そして
前記共重合性モノマーが；
（ｆ１）０～１．５質量％のブチルアクリレート；
（ｆ２）０～６質量％のビニルベルサテート；及び
（ｆ３）０～２質量％の２－アクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム塩：
を含む、
請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
前記反応容器初期投入物が、０．１質量％以下の界面活性剤をさらに含む、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
前記反応容器初期投入物が界面活性剤を含まない、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】

請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法により製造されたビニルエステル系ポリマーラテックス組成物を含む、水性分散配合物。
【請求項１６】
請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法により製造されたビニルエステル系ポリマーラテックス組成物を含む、スプレードライ粉末。
【請求項１７】
請求項１５に記載の水性分散配合物を含む不織布。
【請求項１８】
請求項１５に記載の水性分散配合物を含む接着剤。
【請求項１９】
請求項１５に記載の水性分散配合物を含むコーティング。
【請求項２０】
前記不織布が、エアレイド不織布であり、そして前記不織布が、請求項１５に記載の水性分散配合物で接着されている、請求項１７に記載の不織布。
【請求項２１】
バインダーを、不織布に適用することを含む、不織布の接着方法であって、
請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法により製造されたビニルエステル系ポリマーラテックス組成物が、前記バインダーの少なくとも一部である、
前記接着方法。
【請求項２２】
コーティング配合物を、基板に適用することを含む、基板のコーティング方法であって、
前記コーティング配合物が、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法により製造されたビニルエステル系ポリマーラテックス組成物を含む、
前記コーティング方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、実質的に保護コロイドの不在下にて、界面活性剤なしで、又は少量の界面活性剤の存在下でラジカル乳化重合によって得られる、ビニルエステルをベースとしたポリマーラテックス組成物、及びその製造方法に関する。本発明はさらに、ビニルエステルをベースとしたこのポリマーラテックス組成物を含む分散液、上記分散液を含む製品、及び上記分散液のさまざまな用途に関する。
【背景技術】
【０００２】
ビニルエステルをベースとしたポリマーラテックス組成物、中でもビニルアセテート／エチレンをベースとしたポリマーラテックス組成物が、当業者に周知である。上記組成物は、何十年にもわたって製造され、使用されてきた。例えば、接着剤（特に、紙や包装のための接着剤）や木工ボンド（ｗｏｏｄ　ｇｌｕｅ）として使用されたり、塗料、コーティング、インクの中で使用されたり、皮革の処理に使用されたり、布帛（特に不織布）の接着に使用されたりしてきた。
【０００３】
使い捨ての不織布製品の販売量が、過去に急増したため、これら不織布製品の接着に用いるエマルジョンポリマーの改良に興味が集中してきている。接着した不織布製品の湿潤抗張力は消費者に受け入れられたり利用されたりする上で重要な因子であるため、この湿潤抗張力が特に注目されている。不織布には、例えば、おむつ、生理ナプキン、医療用ガウン、吸湿用品、テーブルの上面板や、湿潤状態で所定の抗張力が必要な他の製品が含まれる。
【０００４】
ビニルアセテート、エチレン、及び架橋剤（主に、Ｎ－メチロールアクリルアミド）か

ら調製したエマルジョンコポリマーを、不織布の基部（ｓｕｂｓｔｒａｔｅ）に接着させると、水や有機溶媒の存在下では、許容できないほど強度が低下することが多い。さらに、このようなエマルジョンコポリマーは、商品寿命が許容できないほど短かったり、あるいは、ラテックスの安定性が欠ける問題を有することが多い。このようなエマルジョンコポリマーは、基部への接着強度が不足している場合がある。上記欠点があるため、このような配合物は、多くの商業的用途、工業的用途での利用が制限される。そこで、不織布産業は、これらの制限を克服できるバインダーとして使用されるラテックス組成物を探し続けてきた。

【０００５】

ビニルアセテート／エチレン（ＶＡＥ）エマルジョンに付随する上記問題を克服しようとして多数の組成物が開発されてきた。最も成功した方法では、ビニルアセテート及びエチレンを架橋させるためのコモノマーとしてＮ－メチロールアクリルアミドが使用されている。得られた分散液のコロイド安定性は、ビニルアセテート及びエチレンを乳化重合させる際に、界面活性剤及び／又は保護コロイドを用いることによって実現されてきた。この方法の具体例として、米国特許出願公開第２００３／０，１７６，１３３号明細書；米国特許第３，３８０，８５１号明細書、同第３，３４５，３１８号明細書、同第３，４４０，２００号明細書、同第４，３３２，８５０号明細書、同第５，１０９，０６３号明細書；ドイツ国出願公開第２５　１２　５８９号明細書、同第４２　４０　７３１号明細書（欧州特許第６７２，０７３号明細書が対応する）、同第４４　３２　９４５号明細書（米国特許第５，７６３，０３３号明細書が対応する）、又は同第１９６　３１　９３５号明細書（米国特許第６，１７４，５６８号明細書が対応する）、及び欧州特許出願第０６０９　８４９号明細書等がある。

【０００６】

ある種の界面活性剤を上記組成物中で使用（特に、塗料、コーティング、インク、接着剤の配合物、あるいは、不織布を接着するための配合物中で用いられた場合）すると、環境問題を引き起こす可能性があることが、最近、確認された。そこで、ビニルアセテートをベースとしたポリマーラテックス組成物を安定化させるのに界面活性剤を使用しないようにする試みがいくつかなされている。多くの場合、安定化は、界面活性剤の代わりに保護コロイドによって与えられるか、界面活性剤と保護コロイドによって付与される。対応技術の例として、ドイツ国出願公開第４１　１３　８３９号明細書（カナダ国特許第２，０６６，９８８号明細書が対応する）、同第１０２　０４　２３４号明細書、同第４０３２　０９６号明細書（カナダ国特許第２，０５３，００５号明細書が対応する）、及び同第１９８　２１　７７４号明細書；欧州特許出願第１　３９２　７４４号明細書（米国特許出願公開第２００４／０１３２９３９号明細書が対応する）、及び同第０　７２７　４４１号明細書（米国特許第５，８８９，１０１号明細書が対応する）、及び米国特許第４，４４０，８９７号明細書、同第４，３１６，８３０号明細書、同第６，１１７，９６０号明細書、同第４，７４５，０２５号明細書、同第３，９５４，７２４号明細書等がある。保護コロイドを用いると、系がより複雑になり、コストが上昇し、他の望ましい性質が低下する可能性がある。例えば接着した不織布が黄変する原因となりうる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

上記を考慮し、本発明の目的は、実質的に保護コロイドを含まず、界面活性剤も実質的に含まないか、又は含んでいてもほんの少量の界面活性剤だけである、ビニルアセテートをベースとしたポリマーラテックス組成物を提供することである。本発明のさらに別の目的は、不織布の接着に用いる場合に、接着された製品の湿潤抗張力を向上させる、ビニルエステルをベースとしたポリマーラテックス組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

これらの目的や従来技術の他の欠点は、本発明によって解決される。本発明の第１の態

様により、ビニルエステルモノマー、エチレンモノマー、及び後架橋モノマー（ｐｏｓｔ－ｃｒｏｓｓｌｉｎｋｉｎｇ　ｍｏｎｏｍｅｒ）のラジカル乳化重合によって得られる、ビニルエステルをベースとしたポリマーラテックス組成物であって、実質的に保護コロイドを含まず、上記モノマーの全質量に基づいて、０～０．１質量％の界面活性剤を含むラテックス組成物が提供される。このラテックス組成物は、界面活性剤を含まないことが最も好ましい。

【０００９】

実施態様の一つでは、本発明のラテックス組成物は；

２０～９６質量％、又は４０～９６質量％、好ましくは４０～９５．３質量％、より好ましくは６０～９３．３質量％のビニルエステルモノマー；

３～６０質量％、又は３～４０質量％、好ましくは５～３０質量％のエチレンモノマー；

１～２０質量％、好ましくは１～１０質量％の後架橋モノマー；

０～５質量％、好ましくは０．２～２質量％のビニルスルホネートモノマー；及び

０～５質量％、好ましくは０．５～２質量％の不飽和カルボン酸モノマー：

を含み、全てのパーセンテージは、上記モノマーの全質量に基づいている。

この実施態様では、上記界面活性剤の濃度は、上記モノマーの全質量に基づいて、最大１．０質量％（１．０質量％以下）、好ましくは最大０．５質量％（０．５質量％以下）にすることさえ可能である。

【００１０】

上記ラテックス組成物は、

（ｆ）上記モノマーの全質量に基づいて、０～３０質量％の、モノマーＸ、モノマーＹ、及びモノマーＺから成る群から選択される少なくとも一つの共重合性モノマーをさらに含み、

ここで、

（ｉ）上記モノマーＸは、$C_{1\sim10}$アルキルアクリレートモノマー、及びそれらの混合物から成る群から選択され、

（ｉｉ）上記モノマーＹは、ビニル－$C_{5\sim18}$アシルエステル、不飽和ジカルボン酸$C_{1\sim10}$モノアルキルエステル及び不飽和ジカルボン酸$C_{1\sim10}$ジアルキルエステル、不飽和ジカルボン酸無水物、不飽和ジカルボン酸一酸ハロゲン化物又は不飽和ジカルボン酸二酸ハロゲン化物、並びにそれらの混合物から成る群から選択され、

（ｉｉｉ）上記モノマーＺは、モノエチレン系不飽和の（ｍｏｎｏ－ｅｔｈｙｌｅｎｉｃａｌｌｙ　ｕｎｓａｔｕｒａｔｅｄ）、水溶性の機能性モノマー、ポリエチレン系不飽和の（ｐｏｌｙ－ｅｔｈｙｌｅｎｉｃａｌｌｙ　ｕｎｓａｔｕｒａｔｅｄ）前架橋モノマー（ｐｒｅ－ｃｒｏｓｓｌｉｎｋｉｎｇ　ｍｏｎｏｍｅｒ）、連鎖移動剤、及びそれらの混合物から成る群から選択される。

【００１１】

本発明の第２の態様では、ビニルエステルモノマー、エチレンモノマー、及び後架橋モノマーを、水性媒体の中でラジカル乳化重合させることによるビニルエステルをベースとしたポリマーラテックス組成物の製法が提供され、上記製法は、実質的に保護コロイドを含んでおらず、モノマーの全質量に基づいて、０～０．１質量％の界面活性剤の存在下で実施される。重合の際に、通じて界面活性剤は存在しないことが好ましい。

【００１２】

好ましい実施態様の一つでは、上記方法は；

（ｉ）上記モノマーの一部を含む反応容器初期投入物（ｃｈａｒｇｅ）を用意する第一の段階；そして

（ｉｉ）残った任意のモノマーと、随意選択的な重合開始剤系とを、重合条件下において１回又は２回以上の供給で、上記初期装填物に添加する第二の段階：

を含む半連続乳化重合である。

【００１３】

より好ましくは、この半連続法において、反応容器初期投入物は；
－ビニルエステルモノマーの全質量の少なくとも一部；
－エチレンモノマーの少なくとも一部（好ましくは全部）；
－後架橋モノマーの少なくとも一部；及び
－存在する場合には、ビニルスルホネートモノマーの少なくとも一部（好ましくは全部）：
を含む水相を含む。

【００１４】

本発明は、水性媒体中で、ビニルエステルモノマー、エチレンモノマー、及び後架橋モノマーを半連続ラジカル乳化重合させることによる、ビニルエステルをベースとしたポリマーラテックス組成物の製造するための乳化重合法が提供され、

ここで、上記方法は、添加される保護コロイドの実質的不存在下で、かつモノマーの全質量に基づいて１．０質量％以下の界面活性剤の存在下で実施され、

ここで、使用されるモノマーは；

２０～９６質量％、又は４０～９６質量％、好ましくは４０～９５．３質量％のビニルエステルモノマー；

３～６０質量％、又は３～４０質量％、好ましくは５～３０質量％のエチレンモノマー；

１～２０質量％、好ましくは１～１０質量％の後架橋モノマー；

０～５質量％、好ましくは０．２～２質量％のビニルスルホネートモノマー；

０～５質量％、好ましくは０．５～２質量％の不飽和カルボン酸モノマー；及び

（ｆ）０～３０質量％、好ましくは１～１０質量％の、モノマーＸ、モノマーＹ、及びモノマーＺから成る群から選択される少なくとも１つの共重合性モノマー：

を含み、

ここで、全てのパーセンテージは、上記モノマーの合計質量に基づいており、そして前記モノマーの前記合計質量は１００質量％であり、

ここで、

（ｉ）上記モノマーＸは、$C_{1\sim10}$アルキルアクリレートモノマー、及びそれらの混合物から成る群から選択され、

（ｉｉ）上記モノマーＹは、ビニル－$C_{5\sim18}$アシルエステル、不飽和ジカルボン酸$C_{1\sim10}$モノアルキルエステル及び不飽和ジカルボン酸$C_{1\sim10}$ジアルキルエステル、不飽和ジカルボン酸無水物、不飽和ジカルボン酸一酸ハロゲン化物又は不飽和ジカルボン酸二酸ハロゲン化物、並びにそれらの混合物から成る群から選択され、

（ｉｉｉ）上記モノマーＺは、モノエチレン系不飽和の、水溶性の機能性モノマー、ポリエチレン系不飽和の前架橋モノマー、連鎖移動剤、及びそれらの混合物から成る群から選択され、

上記方法は；

（ｉ）上記モノマーの一部を含む反応容器初期投入物を用意する第一の段階；そして

（ｉｉ）残った任意のモノマーと、随意選択的な重合開始剤系とを、１回又は２回以上の供給で、上記初期装填物に添加する第二の段階：

を含み、

ここで、上記初期投入物が；
－上記ビニルエステルモノマーの全質量の少なくとも一部；
－上記エチレンモノマーの少なくとも一部；
－上記後架橋モノマーの少なくとも一部；及び
－存在する場合には、上記ビニルスルホネートモノマーの少なくとも一部：
を含有する水相を含む。

【００１５】

本発明により、上記ラテックス組成物又は上記方法で得られるラテックス組成物を含む分散液と、その分散液を含むいくつかの製品と、その製品の利用法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】
【００１６】
本発明は、安定化用保護コロイドが実質的に不在の状態で、そして界面活性剤も存在していてもほんの少量の存在下で、コロイド安定性のある、ビニルアセテートをベースとしたポリマーラテックス組成物を得ることができるという驚くべき発見に基づいている。
【００１７】
上記ラテックス組成物のコロイド安定性は、このラテックスを構成するモノマー組成を、ビニルエステルモノマーと、エチレンモノマーと、後架橋モノマーが含まれるように注意深く調整することによって得られる。コロイド安定性は、これらモノマーを半連続重合法で重合することによってさらに大きくすることができる。この方法では、モノマーは、初期装填物と、第二の段階で添加される任意の供給物又は遅延供給物（ｄｅｌａｙ）とに分けられる。
【００１８】
保護コロイド及び界面活性剤の両方を使用せずに済むことにより、環境によりやさしい製品という市場の要求に合致するという利点が生じる。本発明のラテックス組成物はまた、界面活性剤及び／又は保護コロイドを含む従来型ラテックス組成物バインダーで接着させた不織布と比較して、上記組成物で接着させた不織布製品に、驚くほど強い湿潤抗張力を付与する。
【００１９】
従って、本発明の第１の態様により、ビニルエステルモノマー、エチレンモノマー、及び後架橋モノマーのラジカル乳化重合によって得られる、ビニルエステルをベースとしたポリマーラテックス組成物が提供され、ここで、上記ラテックス組成物は、実質的に保護コロイドを含まず、上記モノマーの全質量に基づいて、０～０．１質量％の界面活性剤を含む。上記ラテックス組成物は、界面活性剤を含まないことが最も好ましい。
【００２０】
上記ビニルエステルモノマーは、ビニルエステル（ビニル－$C_{1\sim18}$－アシルエステルが好ましい）、ビニルハライド、及びそれらの混合物から成る群から選択される。ビニルハライドの用語には、ビニルアルコールと無機酸（例えばＨＦ、ＨＣｌ、ＨＢｒ、ＨＩ）との縮合生成物が含まれる。上記ビニルハライドは、ビニルクロライドであることが好ましい。上記ビニルエステルモノマーは、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ビニルベルサテート（ｖｉｎｙｌ　ｖｅｒｓａｔａｔｅ）、ビニルラウレート、ビニルクロライド、及びそれらの混合物から成る群から選択されることがより好ましく、ビニルアセテートが最も好ましい。上記ビニルエステルモノマーは、ラテックスを構成するモノマーの全質量に基づいて、２０～９６質量％、又は４０～９６質量％、好ましくは４０～９５．３質量％、より好ましくは６０～９３．３質量％、又は６０～９０．３質量％の量で使用される。
【００２１】
本発明のラテックス組成物は、モノマーの全質量に基づいて、３～６０質量％、又は３～４０質量％、好ましくは５～３０質量％のエチレンモノマーをさらに含む。上記エチレンモノマーは、唯一のモノマーとしてエチレンから成ることが好ましいが、少量（例えば、全エチレンモノマーに基づいて、最大１０質量％）の他のエチレン型不飽和$C_{2\sim10}$オレフィン（例えば、プロピレン、ブチレン、ヘキセン、シクロヘキセン、オクテン、デセン等）を含むことができる。エチレン含有量に関する要請があるため、製品を得るための重合は圧力下で実施し、したがって加圧乳化重合反応も考えることができる。
【００２２】
本発明のラテックス組成物に含まれる後架橋モノマーとしては、最終ラテックス又は分散液の適用の際及び／又は適用後に、ポリマーを架橋させることのできる任意のモノマーでありうる。後架橋モノマーは、Ｎ－アルキロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド、及びそれらの混合物から成る群から選択されることが好ましい。上記後架橋モノマーの特定例は、Ｎ－メチロールアクリルアミド（ＮＭＡ

）、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－イソブトキシメチルアクリルアミド（ＩＢＭＡ）、Ｎ－ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド（ＮＢＭＡ）、及びそれらの混合物であり、随意選択的に、アクリルアミドと組み合わされる。ＮＭＡ又はＩＢＭＡが、最も好ましい。上記架橋モノマーは、モノマーの全質量に基づいて、１～２０質量％、好ましくは１～１０質量％、最も好ましくは４～６質量％の量を使用することができる。上記のＮ－メチロールアクリルアミドを、ホルムアルデヒドが少ない形態で使用することが最も好ましい。この形態はＮＭＡ－ＬＦとして知られており、サイテック・ケミカル社（米国）から市販されている。本明細書では、（メタ）アクリルアミドという表記は、アクリルアミドとメタクリルアミドとの両方をまとめた形態である。

【００２３】

本発明のラテックス組成物は、ビニルスルホネートモノマーをさらに含むことができる。適切なビニルスルホネートモノマーとしては、遊離のビニルスルホン酸、ビニルスルホネートエステル等があるが、任意のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩（例えばビニルスルホン酸ナトリウム）も適切である。上記ビニルスルホネートモノマーは、モノマーの全質量に基づいて、０～５質量％、好ましくは０．２～２質量％、最も好ましくは０．２～１．２質量％の量で使用される。上記ビニルスルホネートモノマーを添加すると、コロイド安定性が増大する。上記ビニルスルホネートモノマーはまた、好ましい量を用いた場合には、ラテックスを用いて接着させたウェブの湿潤抵抗力を驚くほど増大させる。

【００２４】

本発明のラテックス組成物は、モノマーの全質量に基づいて、０～５質量％、好ましくは０．５～２質量％の量の不飽和カルボン酸モノマーを、さらに含むことができる。上記不飽和カルボン酸モノマーは、存在する場合には、従来技術で公知の好適な不飽和$C_{3\sim6}$－カルボン酸モノマー、アクリルアミド、アクリロニトリル、並びにこれらの誘導体及び混合物から成る群から選択されうる。上記不飽和$C_{3\sim6}$－カルボン酸モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、及びそれらの混合物から成る群から選択されることが好ましいが、アクリル酸が最も好ましい。不飽和カルボン酸モノマーを上記の量使用し、重合の際に、凝固物や粗粒子の形成を最少にすること、及び得られたラテックスを用いて接着させたウェブの湿潤抵抗力を増大させることが好ましい。

【００２５】

本発明のラテックス組成物は、実質的にあらゆる保護コロイドの不在下で得られること、上記保護コロイドを実質的に含まないこと、そして好ましくは、上記コロイドをまったく含まないことを特徴とする。本明細書で用いる場合において、用語「保護コロイド」は、水溶性の基を含み、そして上記分散液又はラテックスを安定化させるのに用いられる任意のポリマーを意味する。典型的な保護コロイドは、ポリビニルアルコール、カゼイン、ヒドロキシルエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、アラビアゴムである。本明細書で用いる場合には、「実質的に含まない」という表現は、保護コロイドを意図的には添加しないことを意味する。その場合、用いられる出発材料に由来する不純物が存在する可能性は除外されず、そのような出発材料も安定化ポリマーの上記定義に当てはまる。より詳細には、（意図的に添加した）「保護コロイドを実質的に含まない」という用語は、上記添加された保護コロイドの含有率が、モノマーの全量に基づいて、０．１質量％未満、好ましくは０．０１質量％未満、最も好ましくは検出限界未満であることを意味する。

【００２６】

第１の実施態様では、最大０．１質量％の界面活性剤の存在下で、好ましくは任意の界面活性剤の不在下で、本発明のラテックス組成物が得られることをさらなる特徴とする。従って、上記ラテックス組成物は、０～０．１質量％の界面活性剤、より好ましくは０～０．０１質量％の界面活性剤、最も好ましくは０質量％の界面活性剤（すなわち、界面活性剤フリー組成物である）を含む。上記少量の界面活性剤の添加は、最終ラテックスの粒子サイズを調整するのに役立ち、そしてある実施態様において、妥当又は望ましい場合が

ある。上記界面活性剤の含有率は、意図的に添加した界面活性剤に該当し、そして任意の出発材料に由来する、可能性のある不純物を含むことは意図していない。しかし、上記不純物のない出発材料を使用することが好ましい。

【００２７】

しかし、望ましい場合には、本発明のラテックス組成物を含む、そのまま使用できる（ｒｅａｄｙ－ｔｏ－ｕｓｅ）任意の組成物に、界面活性剤を添加することができる。

【００２８】

本発明の実施態様の一つでは、ラテックス組成物は；

（ａ）２０～９６質量％、又は４０～９６質量％、好ましくは４０～９５．３質量％、より好ましくは６０～９３．３質量％のビニルエステルモノマー；

（ｂ）３～６０質量％、又は３～４０質量％、好ましくは５～３０質量％のエチレンモノマー；

（ｃ）１～２０質量％、好ましくは１～１０質量％の後架橋モノマー；

（ｄ）０～５質量％、好ましくは０．２～２質量％のビニルスルホネートモノマー；及び

（ｅ）０～５質量％、好ましくは０．５～２．０質量％の不飽和カルボン酸モノマー：

を含み、ここで、全てのパーセンテージは、上記モノマーの全質量（１００質量％）に基づく。

【００２９】

各モノマーの特定の区分により、この場合には、界面活性剤の含有率を、最大１．０質量％（１．０質量％以下）、又は最大０．５質量％（０．５質量％以下）にできるが、上記の範囲、すなわち０．１質量％未満でもよい。特定のモノマーの組成により、界面活性剤の含有率がわずかに高いにもかかわらず、本発明のラテックス組成物で接着させた不織布の湿潤抗張力に関して、界面活性剤が少ない場合と同じ利益が得られる。

【００３０】

上記モノマー（ａ）、モノマー（ｂ）及びモノマー（ｃ）が、モノマーの全質量の少なくとも９０質量％（好ましくは少なくとも９４質量％）となることが好ましい。

【００３１】

本発明の好ましい実施態様の一つでは、上記のラテックス組成物は、界面活性剤の含有量とは無関係に、下記；

（ｆ）モノマーの全質量に基づいて、０～３０質量％、好ましくは１～１０質量％、最も好ましくは３～５質量％の、モノマーＸ、モノマーＹ、及びモノマーＺから成る群から選択される少なくとも１つの共重合性モノマーをさらに含むことができ、

ここで、

（ｉ）上記モノマーＸは、$C_{1\sim10}$アルキルアクリレートモノマー、及びそれらの混合物から成る群から選択され、

（ｉｉ）上記モノマーＹは、ビニル－$C_{5\sim18}$アシルエステル、不飽和ジカルボン酸$C_{1\sim10}$モノアルキルエステル及び不飽和ジカルボン酸$C_{1\sim10}$ジアルキルエステル、不飽和ジカルボン酸無水物、不飽和ジカルボン酸一酸ハロゲン化物又は不飽和ジカルボン酸二酸ハロゲン化物、並びにそれらの混合物から成る群から選択され、そして

（ｉｉｉ）上記モノマーＺは、モノエチレン系不飽和の、水溶性の機能性モノマー、ポリエチレン系不飽和の前架橋モノマー、連鎖移動剤、並びにそれらの混合物から成る群から選択される。

【００３２】

上記$C_{1\sim10}$アルキルアクリレートモノマーＸは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシルエチルアクリレート、ヒドロキシルプロピルアクリレート、並びにそれらの混合物から成る群から選択されることが好ましい。上記モノマーＸは、ブチルアクリレートであることが最も好ましい。上記モノマーＸは、モノマーの全質量に基づいて、０～１５質量％、又は０．０１～５質量％の量で使用されることが好ましい。

【００３３】
上記ビニル－$C_{5\sim18}$アシルエステルモノマーＹは、５～１８個（より好ましくは５～１１個）の炭素原子を有するα分岐モノカルボン酸のビニルエステル（ビニルベルサテート）、複数のビニルベルサテートの混合物、及びビニルラウレートから成る群から選択されることが好ましい。ビニルベルサテート製品は、Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ社から商品名ＶｅｏＶａ（商標）９、ＶｅｏＶａ（商標）１０、及びＶｅｏＶａ（商標）１１として市販されている。
【００３４】
モノマーＹとしての不飽和ジカルボン酸モノエステル及び不飽和ジカルボン酸ジエステルは、当業界で一般的に用いられる公知の不飽和カルボン二酸の任意のモノエステル及びジエステルであることができる。これらには、一般的に、$C_{3\sim10}$ジカルボン酸（例えば、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、コハク酸等）の$C_{1\sim8}$アルキルモノ及びジエステルが含まれる。モノマーＹとしての不飽和ジカルボン酸ジエステルの具体例として、ジイソプロピルフマレート、ジ（２－エチルヘキシル）フマレート、及びジ（２－エチルヘキシル）マレエート等が含まれる。モノマーＹは、モノマーの全質量の０～２５質量％又は０．０１～１５質量％の量で使用されることが好ましい。
【００３５】
$C_{1\sim10}$アルキルアクリレートモノマーＸ及びビニル－$C_{5\sim18}$アシルエステルモノマーＹ（ブチルアクリレート及びビニルベルサテートが好ましい）の使用は、随意選択的であるが、使用することが好ましい。上記量のアクリル酸アルキルモノマーＸは、本発明のポリマーラテックス組成物の貯蔵安定性の向上に貢献する。しかし、アクリル酸アルキルモノマー量を上記量よりも多くしても、貯蔵安定性又は商品寿命がさらに延びることはない。逆に、上記量を増やすと、得られたラテックス分散液で接着させた不織布製品の湿潤抗張力が低下する可能性がある。
【００３６】
ビニル－$C_{5\sim18}$アシルエステルモノマーＹは、上記の量を使用する場合には、粗粒子の形成をさらに減らすことができる。さらに、ビニルアシルエステルモノマーＹを、反応容器初期投入物の中に添加すると（以下の説明を参照のこと）、同じ量を後から供給する場合と比較し、得られたラテックスで接着させた不織布製品の湿潤抗張力を、驚くほど向上させることができる。湿潤抗張力がこのように改善されることを考慮して、本発明の方法では、少なくとも５０質量％、好ましくは５０～１００質量％、最も好ましくは全量のモノマーＹを、本方法の初期装填物中で使用する。モノマーの全質量に基づいて、下記の０～２５質量％を超えて量をさらに増やしても、さらに顕著な向上が見られることはない。
【００３７】
モノマーＺとして使用するモノエチレン系不飽和の、水溶性の機能性モノマーとしては、当業者に公知の任意のモノマーであることができ、例えば、スルホン酸、リン酸、カルボン酸、酸アミド等の官能基を含むモノマーが挙げられる。アニオン性官能基が好ましい。モノマーＺは、アクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリロニトリル、２－アクリルアミド－プロパンスルホン酸、２－アクリルアミドプロパンスルホン酸の塩、及びそれらの混合物から成る群から選択されることが好ましい。適切な塩としては、例えば、上記化合物のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩等がある。
【００３８】
モノマーＺとして使用するポリエチレン系不飽和の前架橋モノマーとしては、乳化重合反応の際に、形成されたポリマー鎖を架橋することができる、当業者に公知のあらゆる前架橋モノマーが可能である。上記モノマーＺは、ジビニルアジペート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ジビニルベンゾール、及びそれらの混合物から成る群から選択されることが好ましい。上記モノマーＺは、従来技術で知られている連鎖移動剤（例えばア、ルデヒド又はメルカプタン）であることができる。

【００３９】
上記モノマーＺは、モノマーの全質量に基づいて、０～６質量％、又は０．０１～４質量％の量で使用されることが好ましい。モノマーＺを、ここに示した量で使用すると、コロイド安定性が増し、粗粒子又は凝固物の形成を減らすのに役立つ。
【００４０】
本発明の最も好ましい実施態様の一つでは、ラテックス組成物は；
（ａ）５０～９０．３質量％のビニルアセテート；
（ｂ）５～３０質量％のエチレン；
（ｃ）４～６質量％のＮ－メチロールアクリルアミド；
（ｄ）０．２～２質量％のビニルスルホン酸ナトリウム；
（ｅ）０．５～５質量％、好ましくは０．５～２質量％のアクリル酸；
（ｆ１）０～１５質量％のモノマーＸ（ブチルアクリレートが好ましい）、より好ましくは０～１．５質量％のブチルアクリレート；
（ｆ２）０～２５質量％のモノマーＹ（ビニルベルサテートが好ましい）、より好ましくは０～６質量％のビニルベルサテート；及び
（ｆ３）０～６質量％のモノマーＺ（２－アクリルアミドプロパンスルホン酸のナトリウム塩（ＡＭＰＳ）が好ましい）、より好ましくは０～２質量％の２－アクリルアミドプロパンスルホン酸のナトリウム塩：
を含み、
ここで、モノマーＸ、モノマーＹ、及びモノマーＺの和は０～３０質量％、好ましくは１～１０質量％であり、
全てのパーセンテージは、上記モノマーの全質量に基づき、そして上記モノマーの全質量は、１００質量％である。
【００４１】
上記のように、この実施態様の界面活性剤の含有量は、モノマーの全質量に基づいて、最大１．０質量％、又は最大０．５質量％にすることができる。しかし、本発明の第１の実施態様に関して以下に説明する最大０．１質量％のより低い範囲も可能である。さらに、この好ましい組成物は、安定化用の任意の界面活性剤を含む必要がないため、界面活性剤を含まない組成物にすることができる。しかし、上記のより多くの量の界面活性剤を添加しても、得られるラテックスで接着した不織布材料の湿潤抗張力が実質的に低下することはない。
【００４２】
上記いずれかの実施態様のラテックス組成物は、ラテックス組成物の全質量に基づいて、少なくとも２０質量％の固体を含む。上記ラテックス組成物は、ラテックス組成物の全質量に基づいて、２０～６５質量％の固体を含むことが好ましく、４０～６０質量％の固体を含むことがより好ましい。固体含有率は、適切な任意の溶媒（特に、水又は水溶液）を添加して調整可能である。ラテックスの粘性率の安定性を大きくするために、任意の好適な手段により、最終ラテックス組成物のｐＨを４～７、好ましくは４．５～５．５に調整してもよい。有機又は無機の酸又は塩基（例えばアンモニア、ＮａＯＨ、ＨＣｌ、ギ酸、酢酸、クエン酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸等）を添加して、ｐＨを調整することが好ましい。
【００４３】
本発明の第２の態様により、ビニルエステルモノマー、エチレンモノマー、および後架橋モノマー、水性媒体の中でラジカル乳化重合させることにより、ビニルエステルをベースとしたポリマーラテックス組成物を製造する方法が提供され、ここで、当該方法は、実質的に保護コロイドを含んでおらず、モノマーの全質量に基づいて、０～０．１質量％の界面活性剤の存在下で実施される。重合の際に、界面活性剤が存在しないことが好ましい。
【００４４】
本発明の乳化重合法で用いるモノマーと、本発明の乳化重合法によって得られるラテッ

クス組成物とは、上記の通りである。上記モノマーは、連続法、半連続法、バッチ法のいずれかを利用して重合させることができ、これらの方法は全て、当業者に公知である。本発明に規定される半連続法は、重合すべきモノマーの初期装填物を供給し、第二の段階において、追加のモノマー、開始剤、溶媒、ｐＨ調整剤等を、１回又は２回以上の供給物又は遅延供給物としてそこに添加するあらゆる方法を意味する。本発明の乳化重合法は、エチレンモノマーを添加するため、加圧法であることがさらに好ましい。

【００４５】

上記重合は、３以下（最も好ましくは２～２．８の範囲）のｐＨで、モノマーの添加を含む第二の段階の際に実施することが好ましい。上記ｐＨは、遅延供給を行なう初期、又はこの重合の終了期近くでは、これらの値と異なっていてもよい。上記ｐＨを、任意の好適な手段（例えば、上記有機酸又は無機酸の添加）により調整することができる。酢酸、アスコルビン酸、クエン酸、エリソルビン酸、又はギ酸の添加が好ましい。重合組成物のｐＨを所望の範囲に維持するように、あらゆる供給物のｐＨを調整することができる。

【００４６】

好ましい実施態様の一つでは、本発明の乳化重合法は、

（ｉ）上記モノマーの一部を含む反応容器初期投入物を準備する第一の段階；そして

（ｉｉ）残った任意のモノマーと、随意選択的な重合開始剤系とを、１回又は２回以上の供給で、上記初期装填物に供給する第二の段階：

を含む半連続乳化重合である。

上記方法は、当業者に公知である。任意の適切な装置を用いることができる。第二の段階が終了した後、得られたラテックスを反応容器から取り出すことができ、あるいは、同じ反応容器内でさらに処理することができる。

【００４７】

重合は、触媒として有効な量の当業者に公知のラジカル形成材料を添加することによって開始させる。上記材料としては、過酸化化合物（例えば過酢酸、過酸化ベンゾイル、過硫酸塩）及びアゾ化合物等がある。随意選択的な金属触媒の存在下で、還元剤と酸化剤の両方を用いた組み合わせ型の系も使用できる。これは、一般的にレドックスシステムと呼ばれている。上記レドックスシステムは、一般的に、還元剤又は活性化剤として、例えば、亜硫酸水素塩、スルホキシル酸塩、アルカリ金属の亜硫酸水素塩－ケトン付加体（特に、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム）、又は還元特性を有する他の化合物（例えば、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸、他の還元糖）を含む。上記酸化剤としては、例えば、過酸化水素、有機過酸化物（ｔ－ブチルヒドロペルオキシド（ｔ－ＢＨＰ）等）、過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等）がある。随意選択的に、当業者に公知の触媒を、これらのシステムで用いることができる。上記触媒例には、例えば、硫酸アンモニウム鉄（ＩＩ）六水和物（本明細書では、硫酸アンモニウム鉄（ＩＩ）と呼ぶ）中の鉄が含まれる。

【００４８】

使用可能な具体的なレドックスシステムには、

過酸化水素及びホルムアルデヒドスルホキシル酸亜鉛；

過酸化水素及びエリソルビン酸；

過酸化水素、過硫酸アンモニウム又は過硫酸カリウムと、亜硫酸水素ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸亜鉛又はホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム；

ｔ－ブチルヒドロペルオキシド及び亜硫酸水素ナトリウム－ケトン付加化合物等がある。

ホルムアルデヒドが少ないか、あるいは極めて少ない（本発明に従って、好ましい）バインダーエマルジョンでは、上記レドックスシステムは、ホルムアルデヒドを放出しない還元剤を含むことになろう。上記レドックスシステムは公知であり、例えば、アスコルビン酸、エリソルビン酸、亜硫酸水素塩、アルカリ金属の亜硫酸水素塩－ケトン付加化合物（特に、アルカリ金属の亜硫酸水素塩－ケトン付加化合物）を含むことができる。上記システムは公知であり、米国特許第６，７８７，５９４号明細書及び欧州特許第０　２３７

６４３号明細書に記載されている（両明細書を参照し、本明細書に組み入れる）。特に好ましいのは、過硫酸アンモニウム／アスコルビン酸、又は過硫酸アンモニウム／イソアスコルビン酸ナトリウムである。

【００４９】

乳化重合法は、触媒量の鉄（例えば、硫酸第アンモニウム鉄（ＩＩ））の存在下で、レドックス開始システムを用いて開始させることが好ましい。上記レドックスシステム及び／又は触媒は、１回又は２回以上の供給で、供給物又は遅延供給物として添加することが好ましい。

【００５０】

酸化剤は、一般的に、重合系に含まれるビニルエステルモノマーの質量に基づいて、０．０１～１．５質量％、好ましくは０．１～１．０質量％の量が使用される。還元剤は、通常は、必要な当量で添加される。

【００５１】

反応温度は、レドックスシステムの添加速度（すなわち、第二の段階の際の供給速度）及び／又は反応容器の壁面からの熱の散逸速度により、調整することができる。モノマーの重合の際に、反応温度を約４０℃～６０℃に維持すること、そして温度が８０℃を大きく超えないようにすることが一般的に好ましいが、０℃の低温を利用することができる。典型的には、経済的な低温の下限は、約３０℃である。エチレンが反応するために圧力低下が起こる可能性のあることを考慮すると、反応中は温度を上げていくことが望ましい。反応圧力は、重合させるエチレンの量と、温度と、反応容器の装填度とによって異なる。反応容器内の初期圧力は、一般的に、３００バール（３０．９ＭＰａ）を超えず、１５０バール（１５．５ＭＰａ）を超えないことが好ましく、８０バール（８．２４ＭＰａ）を超えないことが最も好ましい。

【００５２】

重合反応中の反応混合物のｐＨ値は、約２～７の範囲でありうる。得られるラテックスのバインダーとしての性能を考えると、この方法の第二の段階（すなわち、モノマー遅延供給物を含むあらゆる遅延供給物を供給している間）における重合反応は、３以下のｐＨ、最も好ましくは２～２．８の範囲のｐＨで行なれることが好ましい。

【００５３】

重合反応中のｐＨの制御は、反応容器初期投入物のｐＨを調整し、それに対応して１回又は２回以上供給する供給物のｐＨを調整することによって行なわれる。反応容器初期投入物のｐＨは約４に調整するとよい。第二の段階の後は、モノマー遅延供給物を含め、ｐＨ値は通常３未満である。その後、ｐＨを高くすることができる。

【００５４】

ラテックス製品の粘性率を十分に安定させるためには、適切な塩基（例えばアンモニウム）を添加して、得られるラテックス組成物の最終ｐＨを４～７、好ましくは４．５～５．５に調整するとよい。

【００５５】

驚くべきことに、重合反応中のｐＨを３以下にすると、本発明によって得られるラテックスの後架橋反応が、大きな影響を受ける。特に、３以下のｐＨにおいて得られたラテックス組成物で接着させた不織布（エアレイド不織布製品が好ましい）は、３超のｐＨにおける重合により得られるラテックスで接着させた不織布と比べて、湿潤抗張力が顕著に改良されることがわかった。反応容器初期投入物にアクリル酸アルキルモノマーＹを使用すると、重合の際の所定の低ｐＨ値において、貯蔵安定性又は商品寿命がさらに向上する。

【００５６】

反応時間は、温度、ラジカル生成源、所望の重合度等の変数によって異なるであろう。本明細書で任意の遅延供給物又は供給物に言及する場合には、任意のモノマー、開始剤、又は他の任意の成分に関して、連続的添加、増分式添加、断続的添加（すなわち、段階的添加）が含まれるものと理解される。連続的添加又は断続的添加が好ましい。本発明の方法では、供給の第二の段階は、１～５時間以内に終えることが好ましく、２～４時間以内

に終えることがより好ましく、２～３時間以内に終えることが最も好ましい。従来のどの方法と比較しても、残っているモノマーが相対的に速く添加される。したがって第二の段階は、本明細書では迅速な添加段階とも呼ばれる。

【００５７】

本発明の半連続法では、初期装填物は、ビニルエステルモノマーの全量の少なくとも一部を含有する水相を含むことが好ましいが、エチレンモノマーの全てと、後架橋モノマーの少なくとも一部と、存在する場合にはビニルスルホネートモノマーの少なくとも一部（好ましくは全て）を含むことがより好ましい。反応容器初期投入物に後架橋モノマーの少なくとも一部が含まれていると、この重合で得られたラテックスで接着させた不織布の湿潤強度を高めるのに役立つ。

【００５８】

上述のように、驚くべきことに、モノマーを初期装填物と遅延供給物又は供給物とに明確に分割すると、この重合で得られたラテックスで接着させた製品は、バッチ法で得られたラテックスで接着させた製品と比較して、湿潤抗張力が向上することが見いだされた。この分割は、本発明のラテックス組成物の安定化も助ける。従って、後架橋モノマーの少なくとも一部と、存在する場合にはビニルスルホネートモノマーの少なくとも一部（好ましくは全部）と、存在する場合にはモノマーＸとモノマーＹの全部ではなくとも少なくとも一部とを初期装填物に添加することが好ましい。最も好ましいのは、不飽和カルボン酸モノマー及び／又はモノマーＺを、初期装填物に添加しないことである。

【００５９】

半連続法の好ましい実施態様の一つでは、使用するモノマーは上記の様に規定され、そして上記初期装填物が；

（ａ）ビニルエステルモノマーの全質量に基づいて、１０～３０質量％のビニルエステルモノマー；

（ｂ）エチレンモノマーの全質量に基づいて、少なくとも５０質量％、好ましくは全てのエチレンモノマー；

（ｃ）後架橋モノマーの全質量に基づいて、５～２５質量％の後架橋モノマー；

（ｄ）ビニルスルホネートモノマーの全質量に基づいて、最大１００質量％、好ましくは５０～１００質量％のビニルスルホネートモノマー；

（ｅ）不飽和カルボン酸モノマーの全質量に基づいて、０～２．５質量％の不飽和カルボン酸モノマー；

（ｆ１）モノマーＸの全質量に基づいて、最大１００質量％、好ましくは５０～１００質量％のモノマーＸ；

（ｆ２）モノマーＹの全質量に基づいて、最大１００質量％、好ましくは５０～１００質量％のモノマーＹ；及び

（ｆ３）モノマーＺの全質量に基づいて、最大５０質量％、好ましくは最大１０質量％のモノマーＺ：

を含む。

【００６０】

本発明の方法の好ましい実施態様では、使用するモノマーは；

（ａ）２０～９６質量％、又は４０～９６質量％、好ましくは６０～９３．３質量％のビニルエステルモノマー；

（ｂ）３～６０質量％、又は３～４０質量％、好ましくは５～３０質量％のエチレンモノマー；

（ｃ）１～２０質量％、好ましくは１～１０質量％の後架橋モノマー；

（ｄ）０～５質量％、好ましくは０．２～２質量％のビニルスルホネートモノマー；

（ｅ）０～５質量％、好ましくは０．５～２質量％の不飽和カルボン酸モノマー；及び

（ｆ）０～３０質量％、好ましくは０～１０質量％の、上記モノマーＸ、モノマーＹ、及びモノマーＺから成る群から選択される少なくとも１つの共重合性モノマー：

を含み、

ここで、全てのパーセンテージは、上記モノマーの全質量に基づいており、そして上記モノマーの全質量は、１００質量％である。

【００６１】

上記のように、この実施態様の界面活性剤の含有率は、モノマーの全質量に基づいて、最大１．０質量％、又は最大０．５質量％でありうる。しかし、本発明の第１の実施態様で説明したように、含有量は、０．１質量％以下のより低い範囲にすることもできる。さらに、上記の好ましい組成物は、安定化用の界面活性剤を含む必要がないため、界面活性剤フリー組成物でもありうる。しかし、上記のより多いほうの量の界面活性剤を添加しても、得られるラテックスで接着させた不織布材料の湿潤抗張力が、実質的に低下することはない。

【００６２】

上記初期装填物は、

（ａ）ビニルエステルモノマーの全質量に基づいて、１０～３０質量％のビニルエステルモノマー；

（ｂ）エチレンモノマーの全質量に基づいて、少なくとも５０質量％のエチレンモノマー；

（ｃ）後架橋モノマーの全質量に基づいて、５～２５質量％の後架橋モノマー；

（ｄ）ビニルスルホネートモノマーの全質量に基づいて、最大１００質量％、好ましくは５０～１００質量％のビニルスルホネートモノマー；

（ｅ）不飽和カルボン酸モノマーの全質量に基づいて、０～２．５質量％の不飽和カルボン酸モノマー；

（ｆ１）モノマーＸの全質量に基づいて、最大１００質量％、好ましくは５０～１００質量％のモノマーＸ；

（ｆ２）モノマーＹの全質量に基づいて、最大１００質量％、好ましくは５０～１００質量％のモノマーＹ；及び

（ｆ３）モノマーＺの全質量に基づいて、最大５０質量％、好ましくは最大１０質量％のモノマーＺ：

を含有する水相を含むことが好ましい。

【００６３】

特に好ましい方法では、使用するモノマーは；

（ａ）５０～９０．３質量％のビニルアセテート；

（ｂ）５～３０質量％のエチレン；

（ｃ）４～６質量％のＮ－メチロールアクリルアミド；

（ｄ）０．２～２質量％のビニルスルホン酸ナトリウム；

（ｅ）０．５～５質量％、好ましくは０．５～２質量％のアクリル酸；

（ｆ１）０～１５質量％のモノマーＸ；

（ｆ２）０～２５質量％のモノマーＹ；及び

（ｆ３）０～６質量％のモノマーＺ：

を含み、

そして界面活性剤の含有量はモノマーの全質量に基づいて、最大１．０質量％である（上の説明を参照）が、最大０．１質量％であることが好ましい。

上記半連続重合におけるこの好ましいモノマー組成物に関して、上記初期装填物は；

（ａ）ビニルアセテートの全質量に基づいて、１０～３０質量％のビニルアセテート；

（ｂ）エチレンの全質量に基づいて、少なくとも５０質量％、好ましくは１００質量％のエチレン；

（ｃ）Ｎ－メチロールアクリルアミドの全質量に基づいて、５～２５質量％のＮ－メチロールアクリルアミド；

（ｄ）ビニルスルホン酸ナトリウムの全量；

（ｅ）アクリル酸の全質量に基づいて、０～２．５質量％のアクリル酸；

（ｆ１）モノマーＸの全質量に基づいて、最大１００質量％、好ましくは５０～１００

質量％のモノマーＸ；
（ｆ２）モノマーＹの全質量に基づいて、最大１００質量％、好ましくは５０～１００質量％のモノマーＹ；及び
（ｆ３）０質量％のモノマーＺ：
を含有する水相を含むことが好ましい。
【００６４】
使用するモノマーＸ、モノマーＹ、及びモノマーＺは、モノマーの全質量に基づいて；
（ｆ１）０～１．５質量％のブチルアクリレート；
（ｆ２）０～６質量％のビニルベルサテート；及び
（ｆ３）０～２質量％の２－アクリルアミド－プロパンスルホン酸ナトリウム：
を含むことが最も好ましい。
【００６５】
次いで、上記初期装填物は；
（ｆ１）ブチルアクリレートの全量；
（ｆ２）ビニルベルサテートの全量；及び
（ｆ３）０質量％の２－アクリルアミド－プロパンスルホン酸ナトリウム：
を含むことが好ましい。
【００６６】
上記任意の実施態では、上記初期装填物は、随意選択的に、使用される界面活性剤を全量ではなくとも少なくとも一部含むことが好ましい。しかし、界面活性剤は、第二の段階を通じて１回又は２回以上の供給で、供給物とともに添加することもできる。その場合には、初期装填物に界面活性剤が含まれている必要はない。いかなる界面活性剤も用いる必要がない。０．１質量％を超える界面活性剤を使用する場合には、０．１質量％を超えた分の過剰量は、遅延供給物とともに添加することが好ましい。
【００６７】
界面活性剤は、存在する場合には、当業者に公知の任意の好適な界面活性剤の中から選択できる。アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を使用することができる。アニオン性界面活性剤の具体例は、米国特許第４，４４７，５７０号明細書に記載されており、その内容を参照し、本明細書に組み入れる。好適な界面活性剤の詳細なリストは、欧州特許第１　３７０　６２１号明細書にも見いだすことができる（上記内容も参照し、本明細書に組み入れる）。上記界面活性剤の具体例には、脂肪酸エトキシレート（Ｇｅｎａｐｏｌ（商標）ＺＲＯ又はＴｅｘａｐｏｎ（商標）ＮＳＯ）、イソ－トリデシルエトキシレート（Ｇｅｎａｐｏｌ（商標）１８７９又はＧｅｎａｐｏｌ（商標）３２１４）、スルホコハク酸塩（Ａｅｒｏｓｏｌ（商標）Ａ１０２）、ベンゼンスルホン酸のアルキル誘導体（Ｍａｒｌｏｎ（商標）Ａ３１５）等が含まれるがこれらに限定されるものではない。他の具体例は、Ｓｏｐｒｏｐｈｏｒ（商標）化合物（例えば、Ｓｏｐｒｏｐｈｏｒ（商標）４Ｄ３８４　ａｎｄ　ＦＬ）や、ＡＢＥＸ（商標）化合物（例えば、ＡＢＥＸ（商標）２００５）であり、これらは全てＲｈｏｄｉａから供給されている。
【００６８】
重合反応が終了すると、今度は過酸化水素を用いて反応を完了させ、還元成分としてアスコルビン酸を用いたことによって生じうる脱色を少なくする。また、例えば、ｔ－ブチルヒドロペルオキシド（ｔ－ＢＨＰ）及びアスコルビン酸を、水溶液中で用いて後重合段階を実施することができる。さらに、従来の様式において、重合後、蒸気ストリッピング段階を実施し、モノマーの残留質量を減らすことができる。一般的に、１０００ｐｐｍ未満、好ましくは５００ｐｐｍ未満、最も好ましくは２００ｐｐｍ未満の残留モノマーを、有する最終ラテックスが提供されることが望ましい。
【００６９】
得られる最終ラテックス組成物は、Ｔｇが＋１０～－３０℃であることが好ましく、＋５～－１５℃であることがより好ましい。そのため、上記ラテックス組成物は、ソフトバ

インダーと呼ばれ、適用の際に、架橋させることができる。

【００７０】

本発明の第３の態様により、ビニルエステルをベースとした上記のポリマーラテックス組成物又は本発明の方法で得られたラテックス組成物を含む分散液が提供される。上記分散液は、目的とする用途に応じ、ラテックスに加え、追加成分を含むことができる。上記成分には、溶媒、ｐＨ調整剤、緩衝物質、消泡剤、充填剤、顔料、染料、セメント質材料、蝋、ＵＶ安定剤、湿潤剤、殺生物剤、殺真菌剤、及び当業者に公知の同様のものが含まれるが、これらに限定されるものではない。

【００７１】

最終ラテックス組成物に湿潤剤を添加して、不織布と不織布製品に所望の親水性を付与することが好ましい。上記湿潤剤は、例えば、公知の化合物である、スルホコハク酸塩（スルホコハク酸ジオクチル）やＡｅｒｏｓｏｌ（商標）ＯＴの中から選択される。上記湿潤剤を、分散液の全質量に基づいて、０．５～１質量％の量で用いることができる。

【００７２】

上記の様に、上記分散液のｐＨ値を、４～７に調整することが好ましく、４．５～５．５に調整することがより好ましい。これにより、ラテックスの貯蔵安定性又は商品寿命が増大する。

【００７３】

上記分散液は、分散液の全質量に基づいて、固形分が２０～６５質量％であることが好ましく、４０～６０質量％であることがより好ましい。固形分は、例えば、適切な溶媒（水等の水性溶媒が好ましい）を添加して調整可能である。

【００７４】

上記分散液は、ビニルアセテート／エチレンをベースとした公知のラテックス組成物の任意の一般用途で用いることができる。上記用途には、特に、多くの製品におけるバインダー又はその一部としての用途が含まれる。上記製品の具体例としては、布帛（織物と不織布）、テキスタイル、紙、カーペット、コーティング、インク、塗料、接着剤だけでなく、建設資材もある。不織布のバインダーとしての用途が特に好ましい。

【００７５】

本発明のさらに別の態様により、上記分散液を含む製品が提供される。この製品は、布帛（織物及び不織布であるが、後者が好ましい）、テキスタイル、皮革、塗料、インク、コーティング、紙、接着剤、木工ボンド、バインダー、カーペットの裏張り、食品用コーティング、建設資材から成る群から選択することができる。

【００７６】

好ましい実施態様では、上記製品は、繊維が本発明の分散液で接着された不織布である。上記不織布を、１種又は２種以上の天然繊維や合成繊維（例えば、セルロース、木材パルプ、絹、ビスコースレーヨン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、金属、ガラス等）から製造することができる。上記繊維を、当業者に公知の種々の技術（例えば、ドライ－レイ（ｄｒｙ－ｌａｙ）技術、ウェット－レイ（ｗｅｔ－ｌａｙ）技術、エアー－レイ（ａｉｒ－ｌａｙ）技術）を用いて、不織布ウェブにすることができる。エアレイド・ウェブ（ａｉｒ－ｌａｉｄ　ｗｅｂ）が好ましい。

【００７７】

上記製品は、内壁又は外壁の塗装に役立つ塗料組成物又はコーティング配合物であることができ、本発明の上記水性分散配合物は、上記塗料配合物又はコーティング配合物の少なくとも一部として用いられる。

【００７８】

上記製品は、接着剤配合物又は木工ボンド配合物であることができ、本発明の水性分散配合物は、上記接着配合物の少なくとも一部として用いられる。

【００７９】

本発明はまた、ビニルエステルをベースとした本発明のポリマーラテックス又は本発明の分散液をバインダーとして用いた、布帛（特に不織布）を接着法も提供される。

【００８０】
本発明は、基部をコーティングする方法をさらに提供し、ここで、適用されるコーティングは、ビニルエステルをベースとした本発明のポリマーラテックス又は本発明の分散液を含む。上記方法は、テキスタイル製品又は紙をコーティングする方法であることが好ましい。上記コーティングを、印刷工程によって適用することができき、そしてその場合には、上記コーティングは、本発明のラテックスに加えて染料及び／又は顔料を含む彩色コーティングであってもよい。
【００８１】
本発明は、ビニルエステルをベースとした本発明のポリマーラテックス又は本発明の分散液を用いて皮革製品を処理する方法又は仕上げる方法をさらに提供する。
【００８２】
次の例は、本発明をさらに詳しく説明するために提供されるが、これらの例に限定されるように構成されるべきではない。
【実施例】
【００８３】
次の試験方法を適用して、本発明のポリマーラテックス組成物の優れた性質を明らかにする。
［１．エアレイド性能を評価するための試験方法］
ａ）エアレイド材料の浸漬（ｉｍｐｒｅｇｎａｔｉｏｎ）
【００８４】
２０質量％が表面に付着したエアレイド・ウェブを得るために、固形分が２０質量％の希釈ポリマー分散液を用いたスプレーにより、７５ｇのエアレイド・ウェブ（８８質量％の木材パルプ、１２質量％のＢｉｃｏ－Ｆｉｂｅｒ）を浸漬させた。当該浸漬されたエアレイド・ウェブを、２３℃及び湿度５０％の条件下で一晩保管した。
ｂ）湿潤抗張力の測定
【００８５】
２３℃において、Ｚｗｉｃｋ１４４６装置を用い、上記浸漬させたエアレイド・ウェブの抗張力を測定した。測定前に、水を入れたＦｉｎｃｈ　Ｃｕｐに試料を１５秒間にわたって浸した。湿潤条件（Ｆｉｎｃｈ　Ｃｕｐ）下で、長さ１０ｃｍ×幅５ｃｍの接着試料に、ひずみが定率になるように、長さ方向に力を加えた。最大抗張力の値と最大引張伸長度の値は、「力－伸び」から得られ、そして１０回の測定の平均値を結果報告用に用いた。
ｃ）湿潤抗張力の結果の比較及び提示
【００８６】
比較のため、次の例の全てのポリマー分散バインダーを、スタンダードと比べた。上記スタンダードとして、比較例２の分散バインダーを選択した。次の例の全てのポリマー分散バインダーは、同一の固形分５０質量％において、ｐＨ＝４の同一のｐＨ値に調整した後、スプレー塗装するための希釈液を調製した。全てのケースにおいて、固定量の湿潤剤（スルホコハク酸ジオクチル）を添加し、水の取り込み速度及び取り込み能力として測定されるウェブの親水性を、ほぼ同一となるようにした。
【００８７】
上記スタンダードに関して得られた湿潤抗張力の結果を、全ての試験シリーズに関して、１００％として定義する。
［２．粒子サイズの推定］
【００８８】
コールター社（マイアミ、フロリダ州）から提供されたＣＯＵＬＴＥＲ　ＬＳ２３０を用い、最終ポリマー分散液の粒子サイズを特徴付けた。測定のため、最終ポリマー分散液の試料を適切な濃度に希釈した。
【００８９】
ＣＯＵＬＴＥＲ　ＬＳ２３０を用いた測定は、光の回折及び一部の静的光散乱に基づい

ており、粒子サイズの分布が得られる。粒子サイズを特徴づけるために、体積密度粒子サイズ分布モードを採用した。

［３．粗粒子の概算］

【００９０】

ポリマー分散液の試料１００ｇを、蒸留水（最大１リットル）で希釈し、そして１５０μｍのナイロン篩で濾過し、次に、４０μｍの篩で濾過した。篩を十分な量の水でリンスし、最終的に純水だけが篩を通過するようにした。篩表面の残留物を乾燥させると一定の塊になった。４０μｍ超の粗粒子の全量を、両方の篩に残った乾燥残留物から計算し、ポリマーラテックスに対する百万分率（ｐｐｍ）で表記した。

【００９１】

濾過工程の際、あるいはスプレー工程による適用の際の、厄介な問題を避けるにために、粗粒子の含有量が少ないことが好ましい。濾過試験のスコアが３よりも優れている場合には、最大で３００ｐｐｍの、４０μｍ超の粒子の全粗粒子含有率が、許容できる。４０μｍ超の粒子の粗粒子含有量が、約２００ｐｐｍ未満である製品が好ましい。

［４．濾過試験］

【００９２】

ポリマー分散液の試料１５０ｍＬを、６０μｍのナイロン篩で濾過して、２５０ｍＬのビーカーに入れた。これにより、濾過試験の前に、６０μｍ超の粗粒子が除去された。次に、この試料の１００ｍＬの試料を減圧吸引し、６０μｍのナイロン篩の印のある約１ｃｍ^{2}の円形領域を通過させた。

【００９３】

通常は、印のある円形領域のうちで詰まった面積の割合は、残った分散液を水で注意深く除去してから乾燥させた後に調べた。

【００９４】

次に、濾過能力を、以下のスコアによって特徴づけた。

１：メッシュのどの穴も詰まらなかった；優れた濾過；

２：メッシュの穴が散発的にしか詰まらない；良好な濾過；

３：印のある領域の最大５０％が詰まった；濾過可能；

４：印のある領域の５０％超が詰まった；濾過には努力が必要となろう；

５：印のある領域の１００％が詰まった；濾過不能。

スコアが４の場合には、産業利用する際には、濾過に努力が必要とされる。スコアが５の場合には、産業的利用は、不可能であろう。

【００９５】

例１（比較例）

ＡＩＲＦＬＥＸ（商標）ＥＮ１０２０ビニルアセテート－エチレン（ＶＡＥ）ポリマーエマルジョンは、Ａｉｒ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓから入手できる標準的な軟質ビニルアセテート／エチレン／Ｎ－メチロールアクリルアミドコポリマーバインダーであり、参照として使用した。ＡＩＲＦＬＥＸ　ＥＮ１０２０　ＶＡＥポリマーエマルジョンは、２質量％超の界面活性剤を含むが、保護コロイドは含まない。

【００９６】

例２（比較例）

例２を、接着したエアレイド・ウェブの性能を比較するためのスタンダードとして使用した。以下の例の全ての一連の試験において、例２で得られた湿潤抗張力を、１００％とした。例２の乳化重合は、１８リットルの圧力反応容器の中で実施した。反応容器の初期投入物は、以下の通りである。４２０９ｇのイオン交換水と、１０６．５ｇのＧｅｎａｐｏｌ（商標）Ｘ１５０界面活性剤（４０％）と、２０．８ｇのＡｅｒｏｓｏｌ（商標）Ａ１０２界面活性剤（３０％）と、４２．３ｇのビニルスルホン酸ナトリウム（２５％）と、３０ｇのベンゾキノン（０．１％）と、４０ｇのクエン酸ナトリウム（１０％）を均質化した後、１０％クエン酸を添加して、ｐＨを３．８に調整した。次に、５２５６ｇのビニルアセテートと５３ｇのブチルアクリレートとからなるモノマー組成物を添加した。反

応容器を５０℃に加熱し、１７００ｇのエチレンを用いて加圧した。温度が４０℃に達したとき、５５．５ｇのアスコルビン酸（５質量％）と２１ｇの硫酸アンモニウム鉄（ＩＩ）（１質量％）とを、ポンプで中に入れた。過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ、１０質量％）溶液を６２ｇ／ｈで連続的に遅延供給して、反応を開始させる。

【００９７】

反応が発熱反応になったとき、４１６ｇの水と、２８９．５ｇのＡｅｒｏｓｏｌ（商標）Ａ１０２界面活性剤（３０質量％）と、４４ｇのアクリル酸と、６６４ｇのＮ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８質量％）と、３６ｇのベンゾキノンとを含む水性Ｎ－メチロールアクリルアミド供給物の添加を開始した。この水性供給物の添加を５時間にわたって継続した。この供給と並行して、ＡＰＳ（１０質量％）及びアスコルビン酸（５質量％）のそれぞれの２種類のレドックス開始溶液を、それぞれ３９ｇ／ｈで連続的に計量しながら供給した。遅延供給を開始してから２１０分後、５２６ｇのビニルアセテートモノマーの供給を開始し、９０分間にわたって計量しながら供給した。ビニルアセテート及びＮ－メチロールアクリルアミドの両供給を、同時に終了させた。

【００９８】

レドックス成分の遅延供給を、６０分間にわたって継続した。反応が終了した後、アンモニアを用いてｐＨを４．５に調整した。次に、生成物を、内部を完全に減圧した脱ガス装置に移した。固形分を５０％に調整した。

【００９９】

例３

２リットルの圧力反応容器の中で重合を行った。反応容器の初期投入物は下記から成る。

水	４９６ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	１７ｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％）	２２．７ｇ
ビニルアセテート	１７１ｇ
ブチルアクリレート	７．１ｇ
ＶｅｏＶａ（商標）１０	２８．４ｇ
エチレン	２３３ｇ

ギ酸で、水性成分のｐＨを４に調整した。ビニルアセテート、ブチルアクリレート、ＶｅｏＶａ（商標）１０のモノマーを添加する前に、減圧、次いで窒素を適用し、次いで４ｇの硫酸アンモニウム鉄（ＩＩ）を１％の水溶液として添加することにより、水溶液を２回パージした。温度を、５０℃のほぼ一定に制御した。２３３ｇのエチレンを添加した後、次の反応の際、圧力を約６８バールの一定に維持し、さらに２０ｇのエチレンを添加し、次いでエチレンの供給を終了させた。

【０１００】

下記２種類の開始水溶液を平行して供給し、反応を開始させた。

供給１：過硫酸アンモニウム（１０％水溶液）

供給１を、１３．４ｍＬ／ｈで連続的に添加し、供給３及び供給４が終了した６０分後に停止させた。

供給２：アスコルビン酸（５％水溶液）

供給２を、供給１と平行して１３．４ｍＬ／ｈで連続的に添加した。

供給３：ビニルアセテート　５００ｇ

供給３を、反応が発熱反応になった１０分後に、約２１５分間にわたり１４８．７ｍＬ／ｈで連続的に添加した。

供給４：

水	４７ｇ
Ｇｅｎａｐｏｌ（商標）ＺＲＯ（２８％）	３０．３ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	８５ｇ
アクリル酸	１３．８ｇ

アンモニアで、この水溶液のｐＨを３．８に調整した。
供給４は、供給３と平行して、４９．１ｍＬ／ｈで連続的に添加した。
供給５：分散液の全質量に基づいて、１％の量の過酸化水素（１０％水溶液）
供給５は、供給１及び供給２が終了した後に添加した。
【０１０１】
十分な量のアンモニア（１２．５％水溶液）を添加し、ラテックスの最終ｐＨを５に調整した。生成物を脱ガス装置に移し、減圧で処理した。水を添加して、固形物含有率を５０％に調整した。
【０１０２】
例４
例４では、例３の実験を繰り返した。
【０１０３】
例５
例５では、反応容器初期投入物が、２３３ｇのエチレンのみを含み、例３のように２０ｇのエチレンを含まない点を除き、例３と同じ組成物、同じ方法を用いた。
【０１０４】
例６
２リットルの圧力反応容器の中で重合を行った。当該手順は、例３の手順と同様である。
反応容器初期投入物は、下記から成る。

水	５１９ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	８．９ｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％）	２３．８ｇ
ビニルアセテート	１７９ｇ
エチレン	２３３ｇ

ギ酸で、水性装填物のｐＨを４に調整した。４ｇの硫酸アンモニウム鉄（ＩＩ）を１％水溶液として添加した。温度を、ほぼ一定の５０℃に制御した。初期圧力は約６６バールであった。
供給１：過硫酸アンモニウム（１０％水溶液）
供給１を、１３．４ｍＬ／ｈで連続的に添加し、供給３及び供給４が終了した６０分後に停止させた。
供給２：アスコルビン酸（５％水溶液）
供給２を、供給１と平行して、１３．４ｍＬ／ｈで連続的に添加した。
供給３：ビニルアセテート　５５６ｇ
供給３を、反応が発熱反応になった１０分後に、約２４０分間にわたり１４８．９ｍＬ／ｈで連続的に添加した。
供給４：

水	６３．９ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	８９ｇ

ギ酸で、この水溶液のｐＨを３．８に調整した。供給４は、供給３と平行して、３８．８ｍＬ／ｈで連続的に添加した。
供給５：分散液の全質量に基づいて、１％の量の過酸化水素（１０％水溶液）
供給５は、供給１及び供給２の添加が終了した後に添加した。
ある量のアンモニア（１２．５％水溶液）を添加して、最終ｐＨを５に調整した。生成物を脱ガス装置に移し、減圧で処理した。水を添加して、固形分を５０％に調整した。
【０１０５】
例７
２リットルの圧力反応容器の中で重合を行った。当該手順は、例６の手順と同様である。反応容器初期投入物が、下記から成る。

水	５４２．８ｇ

Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％） ８．９ｇ
ビニルアセテート １７９ｇ
エチレン ２３３ｇ
ギ酸で、水性成分のｐＨを４に調整した。４ｇの硫酸アンモニウム鉄（ＩＩ）を１％水溶液として添加した。温度を、ほぼ一定の５０℃に制御した。初期圧力は約６６バールであった。
供給１：過硫酸アンモニウム（１０％水溶液）
供給１は、１３．４ｍＬ／ｈで連続的に添加し、供給３及び供給４が終了した６０分後に停止させた。
供給２：アスコルビン酸（５％水溶液）
供給２を、供給１と平行して、１３．４ｍＬ／ｈで連続的に添加した。
供給３：ビニルアセテート ５５６ｇ
供給３は、反応が発熱反応になった１０分後に、約２４０分間にわたり１４８．９ｍＬ／ｈで連続的に添加した。
供給４：
水 ４９．５ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％） ８９ｇ
アクリル酸 １４．４ｇ
アンモニアで、この水溶液のｐＨを３．８に調整した。供給４は、供給３と平行して、３８．６ｍＬ／ｈで連続的に添加した。
供給５：分散液の全質量に基づいて、１％の量の過酸化水素（１０％水溶液）
供給５は、供給１及び供給２の添加が終了した後に添加した。ある量のアンモニア（１２．５％水溶液）を添加して、最終ｐＨを５に調整した。生成物を脱ガス装置に移し、減圧で処理した。水を用いて固形分を５０質量％に調整した。

【０１０６】

例８
反応容器初期投入物が、下記；
水 ５１９ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％） １７．８ｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％） ２３．８ｇ
ビニルアセテート １７９ｇ
ブチルアクリレート ７．４ｇ
エチレン ２３３ｇ
から成る点と、供給４が、下記；
水 ４９．５ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％） ８９ｇ
アクリル酸 １４．４ｇ
を含む点を除き、例６と同じである。
アンモニアで、この水溶液のｐＨを３．８に調整した。供給４は、供給３と平行して、３８．６ｍＬ／ｈで連続的に添加した。

【０１０７】

例９
反応容器初期投入物が、ブチルアクリレートの代わりにＶｅｏＶａ（商標）９を含むことを除き、例８と同じである。

【０１０８】

例１０
反応容器初期投入物が、下記；
水 ５１９ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％） ２６．７ｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％） ２３．８ｇ

ビニルアセテート　１７９ｇ
ＶｅｏＶａ（商標）９　２９．６ｇ
エチレン　２３３ｇ
から成る点を除き、例８と同じである。

【０１０９】

例１１

例１１では、例１０の実験を繰り返した。

【０１１０】

例１２

反応容器初期投入物が下記から成る点を除き、例８と同じである。
水　５１９ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）　８．９ｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％）　２３．８ｇ
ビニルアセテート　１７９ｇ
ＶｅｏＶａ（商標）９　２９．６ｇ
エチレン　２３３ｇ

【０１１１】

例１３

反応容器初期投入物が、７．４ｇのブチルアクリレートの代わりに、２９．６ｇのＶｅｏＶａ（商標）９を含む点を除き、例８と同じである。

【０１１２】

例１４

反応容器初期投入物が、以下からなる点を除き、例８と同じである。
水　５１９ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）　２６．７ｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％）　２３．８ｇ
ビニルアセテート　１７９ｇ
ブチルアクリレート　７．４ｇ
ＶｅｏＶａ（商標）９　２９．６ｇ
エチレン　２３３ｇ

【０１１３】

例１５

反応容器初期投入物が、以下からなる点を除き、例８と同じである。
水　５１９ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）　２６．７ｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％）　２３．８ｇ
ビニルアセテート　１７９ｇ
ＶｅｏＶａ（商標）１１　２９．６ｇ
エチレン　２３３ｇ

【０１１４】

例１６

２リットルの圧力反応容器の中で、重合を実施した。反応容器初期投入物は、以下から成る。
水　５００ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）　１７．１ｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％）　２２．９ｇ
ビニルアセテート　１７２．３ｇ
ブチルアクリレート　７．１ｇ
ＶｅｏＶａ（商標）１０　２８．５ｇ
エチレン　２２４ｇ

ギ酸で、水相のｐＨを４に調整した。４ｇの硫酸アンモニウム鉄（ＩＩ）を１％水溶液として添加した。温度を、５０℃に制御した。初期圧力を約６６バールにした。

供給１：過硫酸アンモニウム（１０％水溶液）

供給１を、１５ｍＬ／ｈで開始し、そして供給３及び供給４を開始したときに、１９ｍＬ／ｈに上げた。供給１を、供給３及び供給４の添加が終了した６０分後に停止した。

供給２：アスコルビン酸（５％水溶液）

供給２は、供給１と平行して、同じ供給速度で添加した。

供給３：ビニルアセテート　５０６ｇ

供給３は、反応が発熱反応になった１０分後に、約１８０分間にわたり１８０．６ｍＬ／ｈで連続的に添加した。

供給４は、下記から成る。

水	４７．５ｇ
ＡＢＥＸ（商標）２００５（３０％）	１４．３ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	８５．７ｇ
アクリル酸	１３．９ｇ

アンモニアで、この水溶液のｐＨを３．９に調整した。

供給４は、供給３と平行して、５５．３ｍＬ／ｈで連続的に添加した。

供給５：分散液の全質量に基づいて、１％の量の過酸化水素（１０％水溶液）

供給５は、供給１及び供給２が終了した後に添加した。アンモニア（１２．５％水溶液）を添加して、最終ｐＨを５に調整した。次いで、生成物を脱ガス装置に移し、減圧で処理した。水を添加して、固形分を５０％に調整した。

【０１１５】

例１７（比較例）

反応容器初期投入物が、２３３ｇのエチレンのみを含み、反応の際にさらなるエチレンを添加しないことを除き、例３と同じである。

供給４は、下記から成る。

水	７７．６ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	８５ｇ
アクリル酸	２０．７ｇ

アンモニアで、この水溶液のｐＨを３．８に調整した。

供給４を、供給３と平行して、５１．２ｍＬ／ｈで連続的に添加した。

【０１１６】

例１８

反応容器初期投入物が、２６．７ｇのＮ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）と、２９．６ｇのビニルラウレートとを含むことを除き、例６と同じである。

供給４は、１４．４ｇのアクリル酸をさらに含むため、水の量をそれと同じ量減らした。供給４のｐＨを、３．８に調整した。

【０１１７】

例１９

反応容器初期投入物中のビニルラウレートの代わりに同量のジ（２－エチルヘキシル）フマレートを用いた点を除き、例１８と同じである。

【０１１８】

例２０

反応容器初期投入物中のジ（２－エチルヘキシル）フマレートが、同量のＶｅｏＶａ（商標）９に置換された点と、供給４が、１０．８ｇのＡＭＰＳ（Ｌｕｂｒｉｚｏｌ（商標）２４０３Ａ）の５０％溶液をさらに含むことを除き、例１９と同じである。

【０１１９】

例２１

２リットルの圧力反応容器の中で重合を実施した。反応容器初期投入物は、下記から成る。

水	５００．５ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	１７．１ｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％）	２２．９ｇ
ビニルアセテート	１７２．３ｇ
ブチルアクリレート	７．１ｇ
ＶｅｏＶａ（商標）１０	２８．５ｇ
エチレン	２２４ｇ

ギ酸で、水相のｐＨを４に調整した。３．９ｇの硫酸アンモニウム鉄（ＩＩ）を、１％水溶液として添加した。温度を５０℃に制御した。初期圧力は、約６５バールであった。

供給１：過硫酸アンモニウム（１０％水溶液）

供給１を、１２．９ｍＬ／ｈで開始し、そして供給３及び供給４を開始したときに１６．１ｍＬ／ｈに上げた。供給１を、供給３及び供給４の添加が終了した６０分後に停止した。

供給２：アスコルビン酸（５％水溶液）

供給２を、供給１と平行して、同じ供給速度を用いて添加した。

供給３：ビニルアセテート　５０６ｇ

供給３を、反応が発熱反応になった１０分後に、約１８０分間にわたり１８０．６ｍＬ／ｈで連続的に添加した。

供給４は、下記から成る。

水	４７．６ｇ
Ｇｅｎａｐｏｌ（商標）ＺＲＯ（２８％）	３０．５ｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	８５．７ｇ
アクリル酸	１３．９ｇ

アンモニアを用いてこの水溶液のｐＨを３．８に調整した。

供給４は、供給３と平行して、５９．４ｍＬ／ｈで連続的に添加した。

供給５：分散液の全質量に基づいて、１％の量の過酸化水素（１０％水溶液）

供給５は、供給１及び供給２が終了した後に添加した。アンモニア（１２．５％水溶液）を添加して、最終ｐＨを５に調整した。生成物を脱ガス装置に移し、減圧で処理した。水を添加して、固形分を５０％に調整した。

【０１２０】

例２２

反応容器初期投入物の水相に、１．２ｇのＧｅｎａｐｏｌ（商標）ＺＲＯ（２８％）がさらに含まれることを除き、例２１と同じ組成物及び同じ手順であった。

【０１２１】

例２３

反応容器初期投入物の水相に、２．４ｇのＧｅｎａｐｏｌ（商標）ＺＲＯ（２８％）がさらに含まれることを除き、例２１と同じ組成物及び同じ手順であった。

【０１２２】

例２４

５８０リットルの圧力反応容器の中で重合を実施した。当該手順は、例４と同様であった。反応容器初期投入物は、下記から成る。

水	１６０．５０ｋｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	５．４２ｋｇ
ビニルスルホン酸ナトリウム（２５％）	７．２５ｋｇ
ビニルアセテート	５４．５０ｋｇ
ブチルアクリレート	２．２５ｋｇ
ＶｅｏＶａ（商標）１０	９．００ｋｇ
エチレン	７１．００ｋｇ

ギ酸で、水相のｐＨを４に調整した。１２．８ｇの硫酸アンモニウム鉄（ＩＩ）を添加した。温度を５０℃に制御し、初期圧力を約６５バールにした。

供給１：過硫酸アンモニウム（１０％水溶液）
供給１を、４．６ｋｇ／ｈで開始し、供給３及び供給４を開始したときに５．７５ｋｇ／ｈに上げた。供給１を、供給３及び供給４の添加が終了した６０分後に停止した。
供給２：アスコルビン酸（５％水溶液）
供給２は、供給１と平行して、同じ供給速度を用いて添加した。
供給３：ＶＡＣ　１６０ｋｇ
供給３は、初期固形分が約１０％になったとき添加を開始し、５３．３ｋｇ／ｈで連続的に約１８０分間にわたり添加を継続した。
供給４は、下記を含んでいた。

水	１５．００ｋｇ
Ｇｅｎａｐｏｌ（商標）ＺＲＯ（２８％）	９．６５ｋｇ
Ｎ－メチロールアクリルアミド－ＬＦ（４８％）	２７．１０ｋｇ
アクリル酸	４．３８ｋｇ

【０１２３】
アンモニアを用いて、この水溶液のｐＨを３．８に調整した。
供給４を、供給３と平行して、１９．２ｋｇ／ｈで連続的に添加した。
供給５：分散液の全質量に基づいて、１％の量の過酸化水素（１０％水溶液）
供給５を、供給１及び供給２の添加が終了した後に添加した。アンモニア（１２．５％水溶液）を添加して、最終ｐＨを５に調整した。生成物を脱ガス装置に移し、減圧で処理した。水を添加して、固形分を５０％に調整した。
【０１２４】
例２５（比較例）
供給４の水溶液のｐＨを４．５に調整した以外は、例３と同じ組成物、及び同じ手順であった。ｐＨの調整を変えたことにより、反応容器内の重合ｐＨが、４．４±０．２となった。
【０１２５】
例２６（比較例）
供給４の水溶液のｐＨを５．０に調整した以外は、例３と同じ組成物、及び同じ手順であった。ｐＨの調整を変えたことにより、反応容器内の重合ｐＨが、５．１±０．２となった。
【０１２６】
（下記）表のデータは、上記試験法に記載されるように、バインダーをエアレイド・ウェブに適用したときの、例１～２６で得られたポリマー分散液の性能のまとめである。この表には、ポリマー分散液を特徴づける別の解析データも掲載してある。
【０１２７】

【表１】

例 No.	湿潤抗張力 (%)*	粒子サイズ (nm)**	粗粒子＞40 μm, ppm	濾過試験	界面活性剤 (%)***	pH ****
1 （比較例）	94	225 ± 25	< 200	1	>2	n.d.
2 （比較例）	100	330	< 200	2	1.68	n.d.
3	120	326	134	1	0.83	2.6
4	117	326	93	1	0.83	2.7
5	116	326	88	1	0.85	3.0
6	119	431	3,025	4	0.00	2.1
7	115	1100	15,669	5	0.00	2.4
8	120	383	183	2	0.00	2.6
9	120	431	167	2 - 3	0.00	2.5
10	129	431	81	1	0.00	2.6
11	129	393	145	1	0.00	2.7
12	122	431	160	1	0.00	2.6
13	126	431	158	1	0.00	2.6
14	124	358	128	1 - 2	0.00	2.8
15	122	431	265	1	0.00	2.6
16	122	326	92	1	0.42	2.7

【０１２８】

【表２】

17（比較例）	119	326	2,364	4	0.00	3.5
18	123	431	285	1-2	0.00	2.6
19	126	358	278	2-3	0.00	2.5
20	129	393	188	1	0.00	2.4
21	117	326	50	1	0.85	2.9
22	112	271	80	1	0.88	2.8
23	113	170	98	1	0.92	2.9
24	118	297	54	1	0.85	2.6
25（比較例）	105	358	138	1	0.83	4.4
26（比較例）	88	326	69	1	0.83	5.1

【０１２９】
本発明の組成物及び／又は方法に基づいて、界面活性剤の含有量を１質量％以下に減らすことにより（例３～５、及び２１～２４）、例１及び例２の比較例と比べて、湿潤抗張力を約１０～２０％改良できることは、表中のデータから明らかである。これはかなりの改善である。上記改良は、界面活性剤濃度をさらに下げて０．１質量％以下又はゼロにすると、さらに一層顕著になる（例１０～１５、及び１８～２０）。
【０１３０】
他方、１質量％未満という少量の界面活性剤により、粗粒子が少なくなり、そして粒子サイズが小さくなる（例３～５、１６、２１～２４を、それ以外の例と比較せよ）。しかし、ｐＨが３未満での重合によっても、界面活性剤の含有率がより高いにもかかわらず、ラテックスで接着させた不織布の湿潤抗張力を大きくすることができる（例３及び４ｖｓ．例２５及び２６）。
【０１３１】
粒子サイズは、０．１質量％未満の界面活性剤を、反応容器初期投入物中に添加して、調整することができる（例２１と比較した例２２及び２３）。しかし、界面活性剤の含有量が少ない（又はゼロの）場合の粒子サイズ及び粗粒子含有率はまた、モノマー組成により調整することができる（例６～２０）。
【０１３２】
上記例は、具体的な説明の目的のみを意図している。当業者は、続く特許請求の範囲及び本発明の精神から逸脱することなく、好適な変更を思いつくであろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
D06M 15/333	*(2006.01)*		D06M	15/333	
D06M 15/227	*(2006.01)*		D06M	15/227	
D06M 15/285	*(2006.01)*		D06M	15/285	
D06M 13/224	*(2006.01)*		D06M	13/224	
D04H 1/64	*(2006.01)*		D04H	1/64	A
D21H 19/20	*(2006.01)*		D21H	19/20	B

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(74)代理人 100093665
弁理士 蛯谷 厚志
(74)代理人 100139022
弁理士 小野田 浩之
(72)発明者 ヘルムート ツェチャ
ドイツ連邦共和国，８４４８９ ブルクハウゼン，ティットモニンガーーシュトラーセ ４１
(72)発明者 ホルガー クエンストル
ドイツ連邦共和国，８４４８９ ブルクハウゼン，トレブニツァー シュトラーセ １６

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開昭４８－０７９８５４（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５０１７９５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０４５９１２（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－０７７６６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ１６／００－１８／００，Ｃ０８Ｆ２１６／００－２１８／００，
Ｃ０８Ｌ２９／００－３１／００，Ｃ０８Ｆ２／２２