

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4968763号  
(P4968763)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int. Cl. F I  
**C09J 201/02 (2006.01)** C O 9 J 201/02  
**C09J 133/14 (2006.01)** C O 9 J 133/14  
**C09J 171/00 (2006.01)** C O 9 J 171/00  
**C09J 179/00 (2006.01)** C O 9 J 179/00  
**C08F 8/30 (2006.01)** C O 8 F 8/30

請求項の数 13 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-587072 (P2001-587072)  
(86) (22) 出願日 平成13年5月22日 (2001.5.22)  
(65) 公表番号 特表2003-535163 (P2003-535163A)  
(43) 公表日 平成15年11月25日 (2003.11.25)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2001/016242  
(87) 国際公開番号 W02001/090272  
(87) 国際公開日 平成13年11月29日 (2001.11.29)  
審査請求日 平成20年4月25日 (2008.4.25)  
(31) 優先権主張番号 09/576,639  
(32) 優先日 平成12年5月24日 (2000.5.24)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 501241564  
モメンティブ・スペシャルティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド  
Momentive Specialty  
Chemicals Inc.  
アメリカ合衆国43215オハイオ州コロンバス、イースト・ブロード・ストリート  
180番  
(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定なアミノ含有ポリマーラテックスブレンドを含む接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) (i) 0 より高いガラス転移温度 (Tg) を有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、(ii) 0 より高いガラス転移温度 (Tg) を有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び (iii) 水を含んでなる、成分 (a) 及び (b) の総重量に基づき 2 ~ 50 重量% の水系ラテックス；並びに

(b) 20 又はそれ以下の Tg を有する、アクリル又はビニルアクリルポリマーから選ばれる非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる接着剤組成物。

【請求項2】

水系ラテックス (a) のアミノ官能性ポリマー (i) が、界面活性剤安定化アセトアセトキシ官能性ポリマーとポリ (アルキレンイミン) との反応生成物を含む (ポリアミノ) エナミンポリマーである請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

水系ラテックス (a) のアミノ官能性ポリマー (i) が乾燥樹脂に基づき 5 ~ 50 重量% 存在し、且つ水系ラテックス (a) のアセトアセトキシ官能性ポリマー (ii) が乾燥樹脂に基づき 50 ~ 95 重量% 存在する請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) が 0 未満の Tg を有する請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項5】

10

20

水系ラテックス ( a ) のアセトアセトキシ官能性ポリマー ( i i ) がエナミン官能基及びアリール官能基を有する請求項 1 に記載の接着剤組成物。

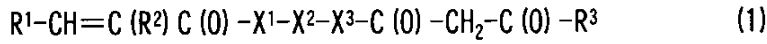
【請求項 6】

水系ラテックス ( a ) のアセトアセトキシ官能性ポリマー ( i i ) がエナミン官能性ポリマーである請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

水系ラテックス ( a ) のアセトアセトキシ官能性ポリマー ( i i ) が、式 ( 1 ) :

【化 1】



10

[ 式中、 $R^1$  は水素又はハロゲンであり； $R^2$  は水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$  アルキルチオ基又は  $C_1 \sim C_6$  アルキル基であり； $R^3$  は  $C_1 \sim C_6$  アルキル基であり； $X^1$  及び  $X^3$  は、独立して、O、S 又は式  $-N(R')$  - ( 式中、 $R'$  は  $C_1 \sim C_6$  アルキル基である ) の基であり； $X^2$  は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキレン基又は  $C_3 \sim C_{12}$  シクロアルキレン基である ]

のモノマー 1 ~ 40 重量%；非自己重合性界面活性ビニルモノマー 0.1 ~ 10 重量%；及び非酸ビニルモノマー 75 ~ 90 重量% 含んでなり、且つポリ ( アルキレンイミン ) がポリ ( エチレンイミン ) である請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

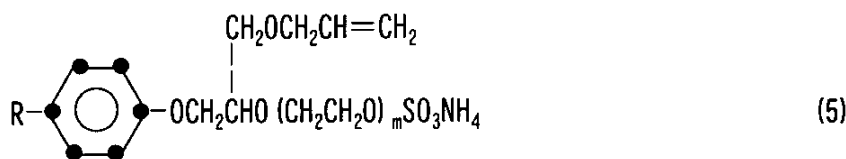
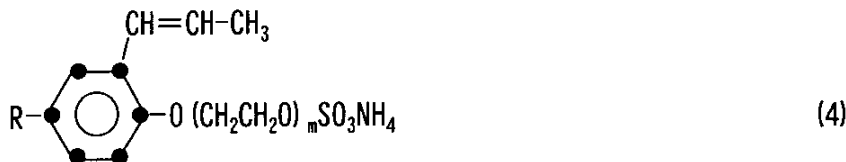
20

式 ( 1 ) のモノマーがアセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシ ( メチル ) エチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート及びアセトアセトキシブチルアクリレートからなる群から選ばれ、且つ非自己重合性界面活性ビニルモノマーが式 ( 3 )、( 4 ) 又は ( 5 ) :

【化 2】



30



40

[ 式中、R はノニル又はオクチルであり、n は 15 ~ 50 であり、m は 15 ~ 40 である ]

のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである請求項 7 に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

接着剤組成物を第 1 支持体の表面に適用し、そして第 1 支持体を第 2 支持体に押しつけ

50

ることを含んでなる、第1支持体を第2支持体に積層する方法であって、前記接着剤組成物が

(a)(i)0 より高いTgを有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、(ii)0 より高いTgを有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び(iii)水を含んでなる、成分(a)及び(b)の総重量に基づき2～50重量%の水系ラテックス；並びに

(b)20 又はそれ以下のTgを有する、アクリル又はビニルアクリルポリマーから選ばれる非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる積層方法。

【請求項10】

第1支持体及び第2支持体がポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルからなる群から選ばれる請求項9に記載の方法。

10

【請求項11】

第1支持体及び第2支持体を、開口部を有する二本ロールのニップに通し、そしてニップ開口部において接着剤組成物を第1支持体及び/又は第2支持体に向けて注入することを含んでなる、第1支持体と第2支持体とを積層する方法であって、前記接着剤組成物が、

(a)(i)0 より高いTgを有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、(ii)0 より高いTgを有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び(iii)水を含んでなる、成分(a)及び(b)の総重量に基づき2～50重量%の水系ラテックス；並びに

20

(b)20 又はそれ以下のTgを有する、アクリル又はビニルアクリルポリマーから選ばれる非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含む積層方法。

【請求項12】

接着剤組成物を支持体の表面に適用することを含んでなる、感圧接着剤の被膜を少なくとも一方の面に有する支持体の作成方法であって、前記接着剤組成物が

(a)(i)0 より高いTgを有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、(ii)0 より高いTgを有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び(iii)水を含んでなる、成分(a)及び(b)の総重量に基づき2～50重量%の水系ラテックス；並びに

(b)0 又はそれ以下のTgを有する、アクリル又はビニルアクリルポリマーから選ばれる非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる支持体の作成方法。

30

【請求項13】

支持体が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルからなる群から選ばれる請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、仮出願第60/018,423号(1996年5月28日出願)、仮出願第60/018,424号(1996年5月28日出願)及び仮出願第60/028,444号(1996年10月10日出願)の利益を請求する、米国特許出願第08/861,431号(1997年5月21日出願；現在は米国特許第5,998,543号)の継続出願である、同時係属米国特許出願第09/455,496号(1999年12月6日出願)の一部継続出願であり、前記文献を参照することによって本明細書中に取り入れる。

40

【0002】

発明の分野

本発明は、エマルジョン化学の分野に属する。詳細には、本発明は、種々の接着剤製剤に有用な種々の水性ポリマーのブレンドに関する。

【0003】

発明の背景

溶剤の費用並びに溶剤蒸気の制御に伴うコスト及び事故のせいで水以外の溶剤の使用がますます望ましくなくなっているため、ますます多くの産業において水性被覆組成物が従来

50

の有機溶剤型被覆組成物に置き換わり続けている。これまでは有機溶剤を用いて製剤化されたペイント、インキ、シーラント及び接着剤、例えば、感圧接着剤又は積層用接着剤は、現在は水性組成物として製剤化されている。これは、溶剤型組成物においてよく見られる揮発性有機化合物（VOC）への潜在的に有害な暴露を減少させる。有機溶剤型組成物から水性組成物への移行は健康上及び安全上の利益をもたらすが、溶剤型ポリマー系の代わりに水系ラテックス又はホットメルト用いることによって1つ又はそれ以上の物理的性質が失われることがよくある。従って、水性被覆組成物は溶剤型組成物に期待される性能基準を満たすか上回らなければならない。このような性能基準を満たすか上回る必要性から、接着剤のような水性被覆組成物に使用される水性ポリマー組成物の特性及び性質が重視される。

10

## 【0004】

被覆組成物に望ましい性質を与え且つ獲得するために、これまで、種々の官能基を有する水性ポリマーが用いられてきた。例えば、被覆組成物は、優れた被膜形成、不粘着性及び耐ブロッキング性並びに接着性及び引張特性を示さなければならない。アセトアセトキシ官能基及びエナミン官能基を有するポリマーは、このような性質を有する水性ポリマー（waterborne polymer）の一例であり、種々の官能基を持つことができ、しかも水性被覆組成物において有用である。

## 【0005】

例えば、特許文献1は、実質的に全てのアセトアセチル基がエナミン官能基に転化されている、アセトアセチル基を有するポリマーから調製された急速硬化性被膜を開示している。この転化は、例えば、アンモニア又は第一アミンでの処理によって行われる。こうして調製された被膜は、アセトアセチル官能性ポリマーを含むがエナミン型に転化されていない被膜よりも、直射日光又は紫外線下で速く硬化する。

20

## 【0006】

特許文献2及び特許文献3は、アセトアセテート官能基を含むポリマーの調製と、重合後にアセトアセテート基を官能性アミンと反応させることによるエナミンの形成を記載している。得られたポリマーは、被膜、シーラント、接着剤及び飽和剤（saturant）への使用を含む種々の用途を有することが報告されている。

## 【0007】

特許文献4は、水性ビヒクル、少なくとも1種のポリマー成分、非ポリマー多官能価アミン及び基剤を含むポリマー製剤を開示している。ポリマー成分は酸官能性部分とアセトアセトキシ型官能性部分の両方を有する。水性ポリマー製剤は、支持体上に架橋されたポリマー表面被膜を形成する。

30

## 【0008】

特許文献5は、2種の異なる液体からなる速硬性接着剤を記載している。第1液はアセトアセチル基を含むポリマー化合物の水溶液及び/又は水性エマルジョンである。第2液は、ポリエチレンイミンからなる。しかし、この開示によれば、速乾接着性を達成するために、接着剤は2種の異なる液体として適用しなければならない。

## 【0009】

特許文献6は、低Tgエマルジョンポリマー中にアセトアセテート官能性モノマーを含む感圧接着剤を記載している。感圧接着剤は、約0未満のTgを有する、遊離基乳化重合によって調製されたポリマーであり、アセトアセテート官能性側基を有する。アセトアセテート側基は、アンモニア又は第一アミンと反応し、9より大きいpHにおいてエナミン含有組成物を形成する。

40

## 【0010】

特許文献7は、モノマーの所定の混合物から調製された、本質的に粘着性のエマルジョン感圧接着性ポリマーを記載している。このモノマー混合物は、アクリル酸アルキル約35～約65重量%、ビニルエステル約15～約35重量%、ジカルボン酸のジエステル約20～約35重量%及び不飽和カルボン酸約5重量%以下を含んでなる。ポリマーのガラス転移温度は、約-30未満である。

50

## 【 0 0 1 1 】

現在の水性ポリマー製剤でさえ、水性接着剤組成物の改良及びこれらの組成物用の水性ポリマーの改良に対するニーズが依然として存在する。詳細には、単一の安定性組成物として製剤化され得る安定性水性ポリマー組成物に対するニーズが存在する。本発明のこのような要求を満たすものである。

## 【 0 0 1 2 】

## 【特許文献 1】

米国特許第 5, 296, 530 号明細書

## 【特許文献 2】

米国特許第 5, 484, 975 号明細書

10

## 【特許文献 3】

米国特許第 5, 525, 662 号明細書

## 【特許文献 4】

米国特許第 5, 498, 659 号明細書

## 【特許文献 5】

特開昭 61 - 21171 号明細書

## 【特許文献 6】

米国特許第 5, 362, 816 号明細書

## 【特許文献 7】

米国特許第 5, 278, 227 号明細書

20

## 【 0 0 1 3 】

発明の要旨

本発明は、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子；分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び水を含んでなる水系ラテックスを提供する。

## 【 0 0 1 4 】

好ましい実施態様において、本発明のラテックスは、分散された水性（ポリアミノ）エナミン（PPAE）ポリマー粒子；分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び水を含んでなる。PPAEは、界面活性剤安定化アセトアセトキシ官能性ポリマー（SAAP）とポリ（アルキレンイミン）との反応生成物である。本発明の水系ラテックスは、フィルム形成時に架橋される水性ポリマー粒子のブレンドを含む安定なエマルジョンを提供する。ラテックスフィルム又は被膜は周囲温度で硬化させることもできるし、熱によって硬化させることもできる。ラテックスは、ペイント、インキ、シーラント及び接着剤のような種々の被覆組成物において有用である。

30

## 【 0 0 1 5 】

本発明に係る水系ラテックスは、有利な接着及び剪断強さを有する。特に適当な接着剤組成物は、(a) 前記水系ラテックスと (b) 非アセトアセトキシ官能性ポリマーとの混合物を含んでなる。この実施態様において、水系ラテックス (a) のアミノ官能性ポリマー粒子及びアセトアセトキシ官能性ポリマー粒子は、約 0 より高いガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有し、非アセトアセトキシ官能性ポリマー (b) は約 20 又はそれ以下の T<sub>g</sub> を有する。

40

## 【 0 0 1 6 】

実際に、本発明の水系ラテックスは、優れた剪断応力及び/又は凝集性を持たないポリマー組成物を組み合わせて使用することによって、改良された剪断応力及び凝集性を有する接着剤組成物を形成できることがわかった。従って、本発明はまた、有効量の水系ラテックス (a) を含んでなる接着剤組成物の剪断応力及び/又は凝集力の改良方法に関する。

## 【 0 0 1 7 】

本発明に係る接着剤組成物は、感圧接着剤及び積層用接着剤としての使用に特に適している。従って、別の実施態様において、本発明は、前述の本発明の接着剤組成物を含んでなる感圧接着剤及び積層用接着剤に関する。

## 【 0 0 1 8 】

50

本発明はまた、積層用接着剤及び感圧接着剤の改良された使用方法に関する。詳細には、本発明は、接着剤組成物を第1支持体の表面に適用し、そして第1支持体を第2支持体に押しつけることを含んでなる、第1支持体を第2支持体に積層する改良方法に関する。この改良は、接着剤組成物が、(a)約0より高いTgを有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、約0より高いTgを有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子及び水からなる水系ラテックスと(b)約20又はそれ以下のTgを有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーとの混合物を含んでなる点にある。もう一つの方法として、接着剤組成物は、両支持体に同時に適用して、両支持体を同時に加圧することもできる。

#### 【0019】

さらに、別の実施態様において、本発明は、接着剤組成物を支持体の表面に適用することを含んでなる、支持体の少なくとも一方の面に感圧接着剤の被膜を有する支持体の改良された製造方法に関し、この改良は、接着剤が(a)約0より高いTgを有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、約0より高いTgを有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子及び水からなる水系ラテックスと(b)約0又はそれ以下のTgを有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーとの混合物を含む点にある。

#### 【0020】

##### 発明の詳細な説明

本発明は水系ラテックスを提供する。一実施態様において、ラテックスは、フィルム形成時に架橋される、分散された水性ポリマー粒子(waterborne polymer particle)のブレンド(又は混合物)を含む安定なエマルジョンを生じる。本発明のラテックスは、室温又は室温よりも適度に高い温度において貯蔵されたときに安定である。さらに、本発明のラテックスから形成されたフィルム又は被膜は、室温(室温硬化)又は高温(熱硬化)において硬化されることができる。水系ラテックスは、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子;分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子及び水を含む。すなわち、本発明の水系ラテックスは、ばらばらの水性アミノ官能性ポリマー粒子とばらばらの水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子を含む水性分散液である。

#### 【0021】

本発明の水系ラテックスにおいて、ポリマーは一般に、水に分散された粒子として存在する。粒子は、構造化されていてもされていなくてもよい。構造化粒子としては、コア/シェル粒子及び勾配粒子(gradient particle)が挙げられるがこれらに限定されない。ポリマーの粒度は約25~約500nmであることができる。小さい粒子に好ましい粒度は約25~約100nm、より好ましくは約45~約80nmである。大きい粒子に好ましい粒度は約110~約450nmである。

#### 【0022】

ポリマー粒子は概ね球状である。好ましい実施態様において、概ね球状のポリマー粒子はコア部分とシェル部分を有する。コア/シェルポリマー粒子はまた、マルチローブ(multilobe)型、ピーナツツシェル、ドングリ型又はラズベリー型で調製できる。さらに、このような粒子では、コア部分が粒子の総重量の約20~約80%を構成し且つシェル部分が粒子の総重量の約80~約20%を構成するのが好ましい。

#### 【0023】

##### アミノ官能性ポリマー

フィルム形成時にアセトアセトキシ官能性ポリマーと反応するのに使用できるアミノ(NH)基を有するポリマーを、本発明の水系ラテックス中のアミノ官能性ポリマーとして使用できる。アミノ基は第一又は第二アミンとすることができる。一般に、アミノ基は、アセトアセトキシ官能性ポリマーと反応するポリマー粒子の表面又は表面近くに存在しなければならない。アミノ官能性ポリマーは、アセトアセトキシ官能性ポリマーとの効果的な架橋を可能にするのに十分な数のアミノ基を含まなければならない。アミノ官能性ポリマーの例としては、(ポリアミノ)エナミンポリマー及び米国特許第3,261,796号

10

20

30

40

50

に記載されたようなカルボン酸含有ラテックスとアジリジンとを反応させることによって調製されたポリマーが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0024】

(ポリアミノ)エナミンポリマーは、本発明に係る水系ラテックスに使用するアミノ官能性ポリマーの特に好ましい基である。界面活性剤含有アセトアセトキシ官能性ポリマー(SAAP)とアンモニア、第一アミン又は第二アミンとを反応させると、本発明の界面活性剤含有エナミン官能性ポリマーが形成される。(ポリアミノ)エナミンポリマー(PPAE)は、SAAPとポリ(アルキレンイミン)との反応によって得られる。(ポリアミノ)エナミンポリマーは、本発明に係る水性ポリマー組成物に使用するアミノ官能性ポリマーの特に好ましい基である。本発明に係るこれらの種々のポリマー、それらの調製及び関連する好ましい実施態様を以下に解説する。

10

【0025】

SAAPは、下記式(1)の化合物のような、アセトアセトキシ官能基を有する非酸ビニルモノマーと、少なくとも1種の非自己重合性界面活性ビニルモノマー及び他の非酸ビニルモノマーとの遊離基乳化重合によって調製できる。これによって、アセトアセトキシ側基を有するポリマーを含む界面活性剤含有ポリマー粒子の水性分散液が形成される。ここで使用する非酸ビニルモノマーは、エチレン性不飽和非カルボン酸含有モノマーである。アセトアセトキシ側基は、ポリマーの末端の基に厳密には限定されない。アセトアセトキシ側基はまた、ポリマー主鎖に結合した、さらに反応に使用できる基を含む。

【0026】

20

SAAPは好ましくは、下記式(1)のようなアセトアセトキシ官能性モノマー約1~約40重量%、少なくとも1種の非自己重合性界面活性ビニルモノマー約0.05~約20重量%及び他の非酸ビニルモノマー約60~約90重量%含む。この重量百分率は、モノマーの総量に基づく。より好ましくは、SAAPはアセトアセトキシモノマーを約10~約25重量%、少なくとも1種の非自己重合性界面活性ビニルモノマーを約0.1~約10重量%、さらに好ましくは約0.5~約5重量%、及び他のビニルモノマーを約75~約90重量%含む。

【0027】

SAAPを調製するための水性乳化重合は好ましくは、非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤の存在下で行う。非イオン界面活性剤は約0.25~約5phrの量で存在でき、陰イオン界面活性剤は約0.1~1phrの量で存在できる。単位「phr」は、樹脂乾燥重量100g当たりの、記載成分、例えば界面活性剤の乾燥重量gであり、「樹脂」は水以外の全ての重合成分を含む。この乳化重合及び好ましい実施態様の側面を以下に解説する。

30

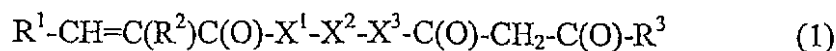
【0028】

本発明のアミノ官能性ポリマーの調製には、アセトアセトキシ型官能基を有する任意の非酸ビニルモノマーを使用できる。このようなモノマーのうち好ましいモノマーは、式(1)：

【0029】

【化3】

40



【0030】

を有するものである。

式(1)のアセトアセトキシ型モノマーに関しては、 $R^1$ は水素又はハロゲンである。 $R^2$ は水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。 $R^3$ は $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。 $X^1$ 及び $X^3$ は独立して、O、S又は式-N( $R'$ )-[式中、

50

R' は  $C_1 \sim C_6$  アルキル基である]の基である。X<sup>2</sup>は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキレン基又は  $C_3 \sim C_{12}$  シクロアルキレン基である。ここ及び明細書全体に記載したアルキル及びアルキレン基は、直鎖又は分枝基あることができる。式(1)の好ましいモノマーは、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシ(メチル)エチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、アリルアセトアセテート、アセトアセトアミドエチルアクリレート及びアセトアセトアミドエチルメタクリレート並びにアセトアセトキシブチルアクリレートである。アセトアセトキシエチルメタクリレート(AAEM)が式(1)の特に好ましいモノマーである。

【0031】

使用できる適当な非酸ビニルモノマーとしては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない：アクリル酸メチル；メタクリル酸メチル；アクリル酸エチル；メタクリル酸エチル；アクリル酸ブチル；メタクリル酸ブチル；アクリル酸イソブチル；メタクリル酸イソブチル；アクリル酸エチルヘキシル；；メタクリル酸2-エチルヘキシル；アクリル酸オクチル；メタクリル酸オクチル；アクリル酸イソオクチル；メタクリル酸イソオクチル；トリメチロールプロピルトリアクリレート；スチレン；-メチルスチレン；グリシジルメタクリレート；カルボジイミドメタクリレート； $C_1 \sim C_{18}$  アルキルクロトネート；ジ-n-ブチルマレエート；ジ-オクチルマレエート；アリルメタクリレート；ジ-アリルマレエート；ジ-アリルマロネート；メトキシブテニルメタクリレート；イソボルニルメタクリレート；ヒドロキシブテニルメタクリレート；ヒドロキシエチルアクリレート；ヒドロキシエチルメタクリレート；ヒドロキシプロピルアクリレート；ヒドロキシプロピルメタクリレート；アクリロニトリル；塩化ビニル；エチレン；ビニルエチレンカーボネート；エポキシブテン；3,4-ジヒドロキシブテン；ヒドロキシエチルアクリレート；ヒドロキシエチルメタクリレート；メタクリルアミド；アクリルアミド；ブチルアクリルアミド；エチルアクリルアミド；ビニルアクリレート；ビニルメタクリレート；イソプロペニルアクリレート；イソプロペニルメタクリレート；脂環式エポキシアクリレート；脂環式エポキシメタクリレート；及びエチルホルムアミド。このようなモノマーは、"The Brandon Worldwide Monomer Reference Guide and Sourcebook"、第2版、1992年(Brandon Associates, Merrimack, New Hampshire)及び"Polymers and Monomers", the 1996-1997 Catalog (Polyscience, Inc., Warrington, Pennsylvania)に記載されている。

【0032】

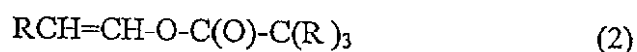
ポリマーの安定性を増加させるために、少量(約0.4phr)の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム(AMPS)及び他の安定化モノマーをSAA Pに混和することができる。ポリマーシェルへのこのような安定化モノマーの添加は、例えばPPEを形成するためのポリアルキレンイミンの添加時に凝集を防ぐのに役立つ。多量のこのような安定化用モノマーは、ラテックス中のポリマー粒子間に水膜層を形成するか、フィルム形成を阻害することができる。AMPSは、Lubrizol Corporationから商品名LUBRIZOL 2405として入手できる。

【0033】

一般式(2)のビニルエステルは、非酸ビニルモノマーの別の例である：

【0034】

【化4】



【0035】

式(2)において、Rは独立して水素又は炭素数12以下のアルキルである。式(2)の個々のモノマーとしては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$ 、及び $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$ が挙げられる。ビニルエステルモノマーはまた、ビニルアルコールのビニルエステル、例えば、Shell Chemical CompanyからVEOVA 5、VEOVA 9、VEOVA 10及びVEOVA 11製品として入手できるVEOVAシリーズを含む。O.W.Smith, M.J.Collins, P.S.Martin及びD.R.Bassett, Prog.Org.Coatings 22, 19(1993)を参照。

【0036】

別の好ましい実施態様として、SAAPはまた、湿潤接着を促進することが知られた、窒素含有非酸ビニルモノマーを組み込むこともできる。湿潤接着モノマーの例としては、例えば、以下のものが挙げられる：t-ブチルアミノエチルメタクリレート；ジメチルアミノエチルメタクリレート；ジエチルアミノエチルメタクリレート；N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド；2-t-ブチルアミノエチルメタクリレート；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート；N-(2-メタクリルアミド-エチル)エチレン尿素；及びN-(2-メタクリロイルオキシ-エチル)エチレン尿素。N-(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレン尿素は、RohmTechから商品名Rohamere 6852-Oで50%水溶液として、また、商品名Rohamere 6844で25%水溶液として入手できる。N-(2-メタクリルアミド-エチル)エチレン尿素は、Rhone-Poulencから商品名WAMとして入手できる。

【0037】

本発明に係るSAAPの調製には、少量の酸ビニルモノマーも使用できる。このような酸ビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、及びモノビニルアジペートが挙げられる。一般に、これらのモノマーは少量で使用する。好ましくは、酸ビニルモノマーの量は、例えば0~5phrとすることができる。これより多量を使用して、望ましい効果、例えば粘度の増大を達成することもできる。

【0038】

SAAPの調製は、前述のような非酸ビニルモノマーを少なくとも1種の非自己重合性界面活性ビニルモノマー(非自己重合性エチレン性不飽和界面活性剤又は反応性界面活性剤としても知られる)と反応させる。非自己重合性界面活性モノマーは、自己重合して別のポリマー界面活性剤を形成するのではなく、実質的に(好ましくは完全に)本発明のポリマーに混和される。従って、界面活性剤はポリマーの一部となる。例えばプロペニルフェニル又はアリル基を有する非自己重合性界面活性剤が好ましい。例としては、PPG Industries, Inc.によって、陰イオン硫酸塩又はスルホン酸塩であるMAZON(登録商標)SAM 181、183、184、211界面活性剤として、また、非イオン界面活性剤であるMAZON(登録商標)SAM 185~187界面活性剤として販売されている界面活性モノマーが挙げられる。他の非自己重合性界面活性ビニルモノマーとしては、第1工業製薬によって名称NIOGEN RN、AQUARON又はHITENOL界面活性剤として販売されているマクロモノマーが挙げられる。これらは、一般式(3)、(4)及び(5)のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル化合物を含む：

【0039】

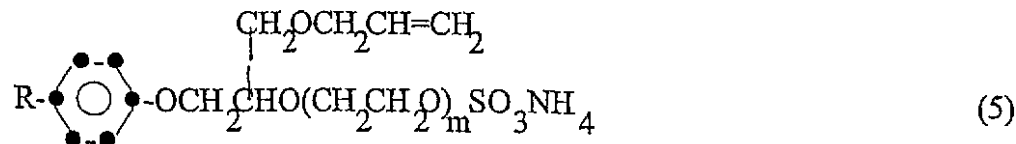
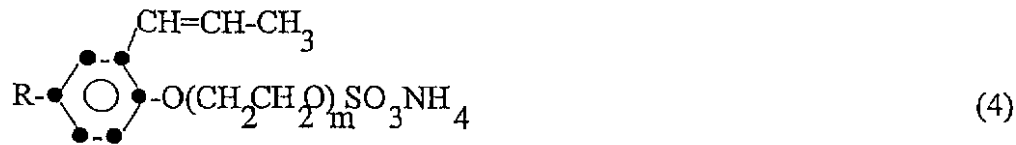
【化5】

10

20

30

40



10

20

## 【0040】

式(3)、(4)及び(5)において、Rはノニル又はオクチルであり、n及びmは、好ましくは、それぞれ、15～50及び15～40の整数である。より好ましくは、nは20～40であり、mは15～25である。HITENOL RN、HITENOL HS-20及びHITENOL A-10製品は、特に好ましい非自己重合性界面活性モノマーである。他のこのような重合性界面活性剤には、Henkelによって商品名TREMLF-40界面活性剤として販売されているアルキルアリルスルホコハク酸ナトリウムがある。

## 【0041】

SAP(及び本発明に使用できる他のポリマー)は、公知の乳化重合法を用いて調製できる。当業界において知られる通り、ポリマーは、構造化された又はされていない粒子を生成する遊離基乳化重合法を用いて調製できる。前述のように、構造化粒子には、例えば、コア/シェル粒子、ラズベリー粒子及び勾配粒子がある。乳化重合の分野において知られた連鎖移動剤、開始剤、還元剤、緩衝剤及び触媒を、ポリマーの調製に使用できる。

30

## 【0042】

代表的な連鎖移動剤は、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオネート、n-ブチル3-メルカプトプロピオネート、オクチルメルカプタン、イソデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、アリルメルカプトプロピオネート、アリルメルカプトアセテート、クロチルメルカプトプロピオネート、クロチルカプトアセテート及び米国特許第5,247,040号(参照することによって本明細書中に取り入れる)に教示された反応性連鎖移動剤である。特に、2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオネートが好ましい連鎖移動剤である。

40

## 【0043】

代表的な開始剤としては、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸カリウム又はアンモニウム、ジベンゾイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、t-ブチルヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどが挙げられる。

## 【0044】

適当な還元剤は、重合速度を増加させるものであり、例えば亜硫酸水素ナトリウム、ヒド

50

口亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸及びそれらの混合物が挙げられる。

【0045】

重合触媒は、重合速度を増加させると共に、前記還元剤と組合わさって反応条件下で重合開始剤の分解を促進することができる化合物である。適当な触媒としては、遷移金属化合物、例えば硫酸第一鉄七水和物、塩化第一鉄、硫酸第二銅、塩化第二銅、酢酸コバルト、硫酸第一コバルト及びそれらの混合物が挙げられる。

【0046】

前述の通り、S A A Pを調製するための乳化重合は好ましくは、水中で非イオン界面活性剤及び/又は陰イオン界面活性剤の存在下で行われる。適当な非イオン界面活性剤としては、ラウリル、オレイル及びステアリルアルコールのエトキシ化生成物のようなアルキルポリグリコールエーテル；オクチル - 又はノニルフェノール、ジイソプロピルフェノール及びトリイソプロピルフェノールのエトキシ化生成物のようなアルキルフェノールポリグリコールエーテルのような界面活性剤が挙げられる。好ましい非イオン界面活性剤は、Union Carbideから入手できるTERGITOL 15-S-40及びTERGITOL NP-40界面活性剤である。TERGITOL 15-S-40 (CAS # 68131-40-8) は、炭素数11~15の線状第二アルコールの混合物とエチレンオキシドとの反応生成物である。TERGITOL NP-40界面活性剤は、ノニルフェノールと約40モルのエチレンオキシドとの反応生成物である。別の好ましい非イオン界面活性剤は、Air Productsから入手できるSURFYNOL 485界面活性剤である。

10

20

【0047】

本発明において使用できる陰イオン界面活性剤には、アルキル、アリアル又はアルキルアリアルスルホン酸、硫酸、燐酸などのアルカリ金属又はアンモニウム塩のような界面活性剤がある。これらの陰イオン界面活性剤としては、例えばラウリル硫酸ナトリウム、オクチルフェノールグリコールエーテル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルジグリコール硫酸ナトリウム及びトリ-tert-ブチルフェノール並びにペンタ-及びオクタ-グリコールスルホン酸アンモニウム、スルホコハク酸塩、例えば、スルホコハク酸のエトキシ化ノニルフェノール半エステルの二ナトリウム塩、n-オクチルデシルスルホコハク酸二ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどが挙げられる。CytexからのAEROSOL 18界面活性剤、N-オクチルデシルスルホスクシネートの35%水溶液及びAEROSOL OT-75界面活性剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの75%水溶液が好ましい陰イオン界面活性剤である。

30

【0048】

水分散性及び水溶液ポリマーもまた本発明の水系ラテックス中に界面活性剤/安定剤として使用できる。このようなポリマー安定剤の例には、米国特許第4,946,932号及び第4,939,233号に記載された水分散性ポリエステル；米国特許第4,927,876号及び第5,137,961号に記載された水分散性ポリウレタン；並びに米国特許第4,839,413号に記載されたアルカリ溶解性アクリル樹脂などがある（これらの特許の開示をここに参照することによって本明細書中に取り入れる）。セルロース樹脂及びポリビニルアルコールも使用できる。

40

【0049】

P P A Eを形成するためには、S A A Pをポリ(アルキレンイミン)と反応させる。一般に、ポリ(アルキレンイミン)は第一、第二及び第三アミン基を含む。ポリ(アルキレンイミン)の第一及び第二アミン基がS A A P上のアセトアセトキシ側基と反応してエナミン結合を形成することによって、ポリマー(ポリアミノ)エナミン、すなわち、P P A Eを生成する。

【0050】

本発明において使用するポリ(アルキレンイミン)は、約200~約750,000の重量平均分子量を有することができる。ポリ(アルキレンイミン)は好ましくはポリ(エチ

50

レンイミン) (PEI) であり、より好ましくは重量平均分子量が約 800 ~ 約 25,000 の PEI である。このような PEI 化合物は多くの供給元から市販されており、例としては、BASF Corporation から入手可能な POLYMIN ポリ(エチレンイミン) 及び LUPASOL ポリ(エチレンイミン) がある。BASF のポリエチレンイミン製品資料は、第一アミン基：第二アミン基：第三アミン基の比が約 1 : 2 : 1 であることを報告している。好ましい PEI、LUPASOL G35 ポリ(エチレンイミン) は、分子量が約 2,000 で、第一アミン基：第二アミン基：第三アミン基の比が約 1.5 : 1.4 : 1 である。

#### 【0051】

PPAE を形成するための反応は、攪拌しながら適当なポリ(アルキレンイミン) を SAA のエマルジョンに添加することによって行うことができる。NH 基対アセトアセトキシ基のモル比を約 1 ~ 約 8、好ましくは約 2 ~ 約 5 にするのに十分なポリ(アルキレンイミン) を使用しなければならない。アセトアセトキシ側基を有するポリマーに添加するポリ(アルキレンイミン) の量は、約 5 phr [乾燥樹脂重量 100 g に対するポリ(アルキレンイミン) の乾燥重量 (g)] ~ 約 30 phr、好ましくは約 8 ~ 約 25 phr とすることができる。ポリマーの水性エマルジョンは周囲温度において約 15 ~ 30 分間にわたって合することができる。PPAE を直接法で調製する場合には、アセトアセトキシ側基を有するポリマーを含む反応混合物は、ポリ(アルキレンイミン) を添加する前に冷却しなければならない場合がある。

#### 【0052】

##### アセトアセトキシ官能性ポリマー

アセトアセトキシ側基又はそれらの誘導体を有する任意のビニルポリマーを、本発明の水系ラテックス中においてアセトアセトキシ官能性ポリマーとして使用できる。アセトアセトキシ側基を有するポリマーは、例えば、米国特許第 4,987,186 号；米国特許第 4,908,403 号；ヨーロッパ特許出願第 0 573 142 A1 号；ヨーロッパ特許出願第 0 483 915 A1 号；及び the Water-Borne and Higher Solids Coatings Symposium (1988 年 2 月 3 ~ 5 日, New Orleans, LA) において発表された Del Rector らの "Applications for the Acetoacetoxy Functionality in Thermoset Coatings" に記載されている。

#### 【0053】

アセトアセトキシ側基又はアセトアセトキシ側基の誘導体を有するポリマーは、前述のような公知の乳化重合技術を用いて調製できる。一般に、アセトアセトキシ官能性ポリマーは、前記式 (1) のようなアセトアセトキシモノマーと他のビニルモノマーとの乳化重合によって調製する。これらのポリマーは、酸及び非酸ビニルモノマーの両方を含むことができる。米国特許第 4,987,186 号；米国特許第 4,908,403 号；ヨーロッパ特許出願第 0 573 142 A1 号；ヨーロッパ特許出願第 0 483 915 A1 号；及び Del Rector らの上記文献を参照されたい。好ましいアセトアセトキシ官能性モノマー及び非酸ビニルモノマーは、SAA に関して前に解説したのと同じである。アセトアセトキシ官能性ポリマーは、界面活性ビニルモノマーを混和する必要はなく、好ましい実施態様では PPAE の調製に使用する SAA であることができる。より好ましくは、アセトアセトキシ官能性ポリマーの調製に使用する乳化重合は、SAA に関して前述したような非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤の存在下で実施する。

#### 【0054】

アセトアセトキシ官能性ポリマーは、フィルム形成時にアミノ官能性ポリマー、好ましくは PPAE との反応及び架橋を可能にするのに十分なアセトアセトキシ官能基を含まなければならない。アセトアセトキシ官能性ポリマーは、例えば一般的にアセトキシ官能性モノマーを約 1 ~ 約 40 重量% 及び他のビニルモノマーを約 60 ~ 約 99 重量% 含むことが

できる。アセトアセトキシ官能性モノマーの量は、個々の用途に必要な性質によってはこの範囲外とすることもできる。従来の被覆は通常、アセトアセトキシ官能性モノマーを2～25重量%含み、これは本発明に使用するアセトアセトキシ官能性ポリマーに好ましい範囲である。アセトアセトキシ官能性ポリマーは高分子量ポリマーであっても低分子量ポリマーであってもよく、平均分子量は例えば約1000から1,000,000以上である。低分子量のポリマーほど、フィルム形成及び硬化時におけるアミノ官能性ポリマーとの十分な架橋を保証するために多くのアセトアセトキシ官能性モノマーを含まなければならない。

【0055】

アセトアセトキシ官能性ポリマー中のアセトアセトキシ官能基は、遊離アセトアセトキシ基として及びこれらの基の誘導体、例えばエナミン基又はアセトアセトアミド基として存在できる。アセトアセトキシ官能性ポリマーは、遊離アセトアセトキシ基及びアセトアセトキシ誘導体の両方を含むことができる。アセトアセトキシ官能性ポリマーがアセトアセトキシ誘導体を含む場合には、ポリマーは、フィルム形成時にアミノ官能性ポリマーと架橋できなければならない。この架橋は、アセトアセトキシ基又は誘導体基を介して行われることができる。

【0056】

エナミン官能性ポリマーは、アセトアセトキシ側基を有するポリマーの好ましい誘導体である。エナミン官能性ポリマーは、本発明の水系ラテックス中にアセトアセトキシ官能性ポリマーとして使用できる。水系ラテックスにおいて、エナミン官能基は、アセトアセトキシ基を安定化させ且つそれらの加水分解を防ぐのに役立つ。エナミン官能性ポリマーは、Mosznerら、Polymer Bulletin 32, 419～426 (1994)；ヨーロッパ特許出願第0 492 847 A2g号；米国特許第5, 296, 530号；及び米国特許第5, 484, 849号に記載されている。これらの文献を参照することによってその全体を本明細書中に取り入れる。

【0057】

エナミン官能性ポリマーは、アセトアセトキシ基を有するポリマーをアンモニア又は第一もしくは第二アミンと反応させることによって調製できる。エナミン側基を有するエナミン官能性ビニルポリマーのこの調製は、米国特許第5, 484, 849号に記載されている。一般には、反応化学量論はアセトアセトキシ基に対して少なくとも1モル当量のアミノ(NH)基を用いる。反応は速いが、エナミン生成物とアセトアセトキシ/NH反応体との間に平衡が存在する。エナミンの形成速度は温度と共に増加する。しかし、平衡のため、エナミン官能性ポリマーはエナミン基とアセトアセトキシ基の両方を有する場合がある。

【0058】

エナミン官能性ポリマー又はコポリマーはまた、エナミン官能性モノマーの重合によって調製できる。この調製方法は、Mosznerら、Polymer Bulletin 32, 419～426 (1994)に記載されている。

【0059】

アリル官能基を有するエナミン官能性ポリマーは、米国特許第5, 539, 073号に記載されており、これを参照することによって本明細書中に取り入れる。乳化重合の間に、アリル官能基は、例えばアリルメタクリレートを用いて粒子中に取り込むことができ、アセトアセトキシ及び/又はエナミン官能基は、例えば、アセトアセトキシメタクリレートを用いて取り込むことができる。水性アリル官能性ポリマー粒子は、室温でゆっくり硬化する被覆を形成する。本発明に従って、エナミン官能性ポリマーのようなアセトアセトキシ官能性ポリマー粒子とアミノ官能性ポリマー粒子とのブレンドから形成された被覆は、急速に硬化して架橋を形成する。しかし、不所望な副反応が、黄変した被膜を形成する場合がある。アリル官能基並びにアセトアセトキシ及び/又はエナミン官能基を有する水性ポリマー粒子は、エナミン型粒子のみから形成された同等の架橋結合密度を有する塗料に比べてほとんど又は全く黄変がない被覆を形成する。本発明によれば、アリル並びにエナ

10

20

30

40

50

ミン及びノ又はアセトアセトキシ官能基を含む水性ポリマー粒子は、水性アミノ官能性ポリマー粒子とブレンドすることにより、アシル型水性粒子から調製される被覆よりも速乾性の被覆を生成できる。さらに、この組み合わせの架橋化学反応は、エナミン型及びノ又はアセトアセトキシ官能性ポリマー粒子とアミノ官能性ポリマー粒子とのブレンドから調製された硬化被覆よりも黄変の少ない塗料を形成する。

#### 【0060】

##### 本発明の水系ラテックス

本発明の水系ラテックスにおいて、アミノ官能性ポリマー粒子（好ましくはPPAE粒子）は、乾燥樹脂に基づき約5～約50重量%、より好ましくは約10～約25重量%存在することができる。アセトアセトキシ官能性ポリマーは乾燥樹脂に基づき約50～約95重量%存在できる。より好ましくは、アセトアセトキシ官能性ポリマーは乾燥樹脂に基づき約75～約90重量%存在する。

10

#### 【0061】

以下の例は、本発明に係る水系ラテックスの調製を説明する。一般に、本発明のラテックスは、アミノ官能性ポリマー粒子の水系ラテックスとアセトアセトキシ官能性ポリマー粒子の水系ラテックスを混合することによって調製できる。従って、本発明の水系ラテックスは、「一液型」プレミックスラテックス又は使用前に混合する「二液型」であることができる。アミノ官能性ポリマー粒子及びアセトキシ官能性ポリマー粒子を含む本発明の水系ラテックスの有利な安定性のために、「一液型」ラテックスが好ましい。前記界面活性剤は好ましくは、これらのラテックスの成分であり、混合前及び後に安定性を与える。本発明のラテックスはまた、ラテックス組成物において知られている他の添加剤を含むことができ、米国特許第5,371,148号に開示されたような他の乳化重合又はブレンド方法を用いることができる（この特許を参照することによって本明細書中に取り入れる）。

20

#### 【0062】

本発明の好ましい実施態様は、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子（好ましくはPPAE粒子）；分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び緩衝剤、特にアンモニウム型緩衝剤を含むラテックスに関する。本発明の水系ラテックスのpHは、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、燐酸二水素アンモニウム、ポリアクリレートもしくはポリメタクリレートのアンモニウム塩、又はこのような緩衝剤の混合物を用いて調整及びノ又は緩衝化できる。炭酸水素アンモニウムのような緩衝化合物は、混合前の、アミノ官能性ポリマー粒子もしくはアセトアセトキシ官能性ポリマー粒子の水性分散液に又は最終ラテックスに添加できる。好ましくは、緩衝剤は最終ブレンドラテックスに添加する。

30

#### 【0063】

アンモニウム緩衝剤を使用する場合には、アンモニウムイオンとアミノ官能性ポリマー粒子上のアミン基との間に平衡が存在する。この平衡が遊離アンモニアをラテックスに与え、それがアセトアセトキシ官能性ポリマー上のアセトアセトキシ基と反応して、エナミン基を形成できる。これはアセトアセトキシ官能性ポリマーに安定性を与えるだけでなく、ラテックス全体のpHを低下させ、緩衝させることができる。アンモニウム緩衝剤を用いて、約7.0～9.2、好ましくは約8.4～9.2の範囲のpH値を有するラテックスを得ることができる。さらに、本発明の緩衝化ラテックスは、高温において長期間、増大した安定性（貯蔵安定性）を有する。

40

#### 【0064】

本発明の水系ラテックスは、最終用途によって性質が異なることがある。一般に、水系ラテックスのアミノ官能性ポリマー及びアセトアセトキシ官能性ポリマーは、-50～+100、より好ましくは-35～約+50のガラス転移温度(Tg)を有することができる。例えば接着剤組成物の一部として用いる場合には、水系ラテックスのアミノ官能性ポリマー及びアセトアセトキシ官能性ポリマーは約0より高い、好ましくは0～約100、より好ましくは0～約50のガラス転移温度を有する。また、接着剤組成物の一

50

部として使用する場合、水系ラテックスの、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子は約5,000～約500,000、より好ましくは約10,000～約300,000の重量平均分子量を有することができ、水系ラテックスの、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子は約5,000～約900,000、より好ましくは約10,000～約300,000の重量平均分子量を有することができる。

#### 【0065】

水系ラテックスは、接着剤組成物を含む種々の被覆組成物に使用できる。従って、本発明はまた、(a)約0より高いTgを有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、約0より高いTgを有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子、及び水を含んでなる水系ラテックス；並びに(b)約20又はそれ以下のTgを有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる接着剤組成物に関する。好ましい実施態様において、水系ラテックス(a)中のアミノ官能性ポリマーは、界面活性剤安定化アセトアセトキシ官能性ポリマーとポリ(アルキレンイミン)との反応生成物からなるポリマー(ポリアミノ)エナミンである。実際に、前述の本発明の水系ラテックスは、優れた剪断応力及び/又は凝集性を持たないポリマー組成物を組み合わせて使用することによって、改良された剪断応力及び凝集性を有する接着剤組成物を形成できることがわかった。従って、本発明の接着剤組成物の非アセトアセトキシ官能性ポリマー(b)は、水系ラテックス(a)のポリ(アルキレンイミン)と反応せず且つ前述のように変化し得る製剤のpHにおいて安定性であるならば、特に限定されない。適当な非アセトアセトキシ官能性ポリマーの例としては、水分散性ポリマー、例えば、ポリエステル-アミド、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、米国特許第5,539,037号に記載されたアリル側基を有するポリマー、スチレン-ブタジエンアクリルポリマー及びビニルアセテート-エチレンコポリマー又はそれらの混合物のような水分散性ポリマーが挙げられるがこれらに限定されない。アクリル及びビニルアクリルポリマーは、本発明に使用するのに好ましいアセトアセトキシポリマーである。適当なアクリル及びビニルアクリルポリマーとしては、以下のモノマーから調製されたポリマーが挙げられるがこれらに限定されない：アクリル酸メチル；メタクリル酸メチル；アクリル酸エチル；メタクリル酸エチル；アクリル酸ブチル；メタクリル酸ブチル；アクリル酸イソブチル；メタクリル酸イソブチル；アクリル酸エチルヘキシル；メタクリル酸エチルヘキシル；アクリル酸オクチル；メタクリル酸オクチル；メタクリル酸グリシジル；カルボジイミドメタクリレート；メタクリル酸アリル；メタクリル酸メトキシブテニル；メタクリル酸イソボルニル；メタクリル酸ヒドロキシブテニル；アクリル酸ヒドロキシエチル；メタクリル酸ヒドロキシエチル；アクリル酸ヒドロキシプロピル；メタクリル酸ヒドロキシプロピル；メタクリルアミド；アクリルアミド；ブチルアクリルアミド；エチルアクリルアミド；アクリル酸ビニル；メタクリル酸ビニル；アクリル酸イソプロペニル；メタクリル酸イソプロペニル；並びに脂環式エポキシアクリレート及び脂環式エポキシメタクリレート。

#### 【0066】

一般に、非アセトアセトキシ官能性ポリマーは、乾燥樹脂に基づき約5～約65重量%、より好ましくは約25～約55重量%で存在できる。

#### 【0067】

非アセトアセトキシ官能性ポリマーのガラス転移温度(Tg)は、特に限定されず、得られる接着剤に必要な性質によって異なる。一般には、非アセトアセトキシ官能性ポリマーのTgは、約20又はそれ以下である。例えば、感圧接着剤に使用するためには、非アセトアセトキシ官能性ポリマーのTgは約0又はそれ以下、好ましくは約-20未満であることができる。貼り合わせ用接着剤組成物の場合には、非アセトアセトキシ官能性ポリマーの好ましいTgは約-20～約20である。

#### 【0068】

本発明の接着剤組成物に使用する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子及び水からなる水系ラテックス(a)の量の

10

20

30

40

50

、非アセトアセトキシ官能性ポリマー（b）の量に対する比は、接着剤の所望の性質によって異なる。一般に、この比は約1：10～4：1である。例えば感圧接着剤のような用途の場合には、接着剤は、水系ラテックス（a）と非アセトアセトキシ官能性ポリマー（b）との合計重量に基づき約2～約50%の水系ラテックス（a）を含むことができる。好ましくは、水系ラテックスは、約2～約35%、より好ましくは約2～約25%で存在する。貼り合わせ用接着剤の場合には、接着剤は、水系ラテックス（a）と非アセトアセトキシ官能性ポリマー（b）との合計重量に基づき約2～約50%の水系ラテックス（a）を含むことができる。好ましくは、水系ラテックスは、約2～約35%、より好ましくは約2～約30%で存在する。しかし、これらの百分率は単なる例示であり、組成物の、例えば水による希釈によって影響され得る。さらに、前記比は、接着剤の所望の性質によ

10

#### 【0069】

前述の通り、本発明の水系ラテックス及び非アセトアセトキシ官能性ポリマーを含んでなる接着剤組成物は、感圧接着剤および積層用接着剤としての使用に特に適している。感圧接着剤及びその適用についての解説は、米国特許第5,362,816号に記載されており、その開示を参照することによってその全体を本明細書中に取り入れる。積層用接着剤及びその適用についての解説は、米国特許第5,891,950号及び第5,821,294号に記載されており、その開示を参照することによってその全体を本明細書中に取り入れる。

#### 【0070】

感圧接着剤（PSA）は、接着テープ、又は加圧のみによって別の支持体（substrate）に容易にくっつけることができるための他の材料のような種々の製品の製造に使用される。多くの接着剤は、1種又はそれ以上の性質、例えば使用温度における粘着性、接着性（耐剥離性）、凝集力（剪断抵抗性）、伸び、弾性、色の透明度（color clarity）及び色の安定度、直射日光及び他の紫外線並びに劣化させる輻射線源に対する抵抗性のバランスが取れているのが好ましい。

20

#### 【0071】

感圧接着剤組成物の適否は、接着剤及び接着剤を含む製品の製造し易さ並びに環境及び作業員の安全を脅かす危険因子によって非常に影響される。例えばPSAは一般には、ホットメルト、ポリマー溶液又は水性媒体中ポリマー分散液として基材（backing）に適用される。このような溶液及び分散液は、PSA含有製品の製造への使用を容易にする性質を持たなければならない。従って、メルト、溶液又は分散液及びポリマー自体は、適当な接着剤分布、被覆率及び基材への接着を保証するために基材を十分に湿らせる必要がある。

30

#### 【0072】

種々の配合剤は、このような添加剤が接着剤組成物と相溶性である範囲で、本発明の感圧接着剤組成物に添加できる。適当な添加剤は、例えば、米国特許第5,122,567号、第5,362,816号及び第5,821,294号に教示されており、その開示を参照することによって本明細書中に取り入れる。このような添加剤としては、保護コロイド、付与粘着剤、充填剤及び/又は増量剤、例えば、分散性クレイ、着色剤、例えば、顔料及び染料、溶剤、増粘剤、可塑剤、融合助剤、防腐剤、例えば、殺生剤、殺菌剤、殺カビ剤、緩衝剤、pH調節剤、界面活性剤及び触媒が挙げられるがこれらに限定されない。

40

#### 【0073】

本発明に係る感圧接着剤組成物は、感圧接着剤の被膜を有する支持体を作るのに使用できる。この方法は、支持体表面に、（a）約0より高いTgを有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、約0より高いTgを有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び水からなる水系ラテックスと、（b）非アセトアセトキシ官能性ポリマーとの混合物を含む接着剤組成物を適用することを含んでなる。好ましい方法においては、水系ラテックス（a）のアミノ官能性ポリマーは、界面活性剤安定化アセトアセトキシ官能性ポリマーとポリ（アルキレンイミン）との反応生成物からなるポリマー

50

(ポリアミノ)エナミンである。

【0074】

本発明の感圧接着剤は、別の面又は製品に接着させることが望ましい任意の基材に適用できる。基材の例としては、フィルムを含む本質的に任意の形態の軟質及び硬質(固体)の天然及び合成材料、例えば、プラスチック、エラストマー、固体金属及び箔、セラミックス(タイル、ガラスなど)、木材、紙及びカードボード、レザー材料など、固体製品、織布及び不織布材料などが挙げられる。このような製品の具体的用途には、壁装材(紙、布、フィルムなど)、室内装飾用品、建築用屋根材及びサイディング材、あらゆる種類のテープ(例えば、織布又は不織布、紙、ポリマーフィルム、金属箔、フォームなどからなる基材を有するもの;両面テープ及びいわゆる転写テープを含む)、梱包材料、床及び壁用タイル、他の床及び壁用カバーリング、並びにパネル用材などがある。

10

【0075】

適当な基材及び支持体材料は、本質的に任意の化学組成を有することができ、例えば金属、セラミックス(ガラスを含む)並びに天然及び合成極性及び無極性材料、例えばポリオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、スチレン、ブタジエン、ジシクロペンタジエンなどを含む置換及び未置換オレフィン性不飽和炭化水素のホモポリマー及びインターポリマー、さらにヒドロキシ、エーテル、カルボニル、カルボン酸(カルボン酸塩を含む)、カルボン酸エステル(チオエステルを含む)、アミド、アミンなどの極性官能基を含む材料がある。本質的に全ての天然材料は1つ又はそれ以上の極性官能基を含む。例としては、未使用及び再生セルロース系繊維、例えば綿、紙、木材、ココナッツ繊維、ジュート、麻など、並びにタンパク質材料、例えばレザー、ウール及び他の動物の毛皮がある。極性官能基を含む合成材料の例としては、ポリエステル、ポリアミド、カルボキシル化スチレン-ブタジエンポリマーなど、例えばナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、Dacron、Fortrel、Kodel、Acrilan、Orlon、Creslan、Verel及びDyrelがある。極性である他の有用な材料の例としては、合成炭素、珪素及び珪酸マグネシウム(例えば、アスベスト)がある。本発明の接着剤組成物に好ましい支持体又は基材は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフレート及びポリ塩化ビニルである。

20

【0076】

本発明の接着剤組成物は、ロール被覆、吹付被覆及びカーテン被覆のような種々の従来の被覆方法のいずれかによって基材に適用できる。本発明の接着剤組成物はまた、このような方法のために知られた適当な従来の被覆装置を用いて押出被覆、同時押出及びホットメルト塗布によってそのまま基材に適用できる。下塗り剤を用いて基材を前処理することもできるが、多くの用途では下塗り剤は不要である。乾燥被覆重量(単位面積当たりの適用乾燥接着剤の重量)は、基材の及び基材が接着される支持体表面の気孔率及び凹凸、並びに他の要因によってかなり異なる可能性がある。例えば、多孔質で凹凸のあるセラミックタイルを多孔質面に接着するには比較的少量のポリマー被覆量が好ましいが、合成ポリマーフィルム及びシートのような比較的非孔質の滑面材料からテープ、フィルム及び他の製品を製造するために通常必要な接着剤被覆量は比較的少量である。非孔質ポリマー又は金属面に接着しようとする目的の非孔質ポリマー又は金属支持体に接着剤を適用する場合には、処理面3,000平方フィート当たり乾燥接着剤約5~約50ポンドの接着剤被覆量で一般に充分である。連続シートポリマー支持体から製造されるテープにおいては、処理面3,000平方フィート当たり乾燥被覆接着剤重量約10~約20ポンドで十分な接着が得られ、マスキングテープのような裏面が紙のテープには通常、3,000平方フィート当たり被覆重量約20~約40ポンドが用いられる。

30

40

【0077】

前述のように、本発明の接着剤組成物は積層用接着剤としての使用にも適している。接着剤積層は、柔軟包装材料に関連して用いられる場合が多いが、これに限定されない。感圧接着剤用の支持体又は基材として前述した材料は全て、本発明の接着剤組成物を用いて積層することができる。好ましい支持体又は基材は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ

50

エチレンテレフタレート、及びポリ塩化ビニルである。

【0078】

本発明の一実施態様において、接着剤組成物を第1支持体及び/又は第2支持体の表面に適用し、そして第1支持体と第2支持体とを一緒に押圧することによって、本発明の接着剤組成物で第1支持体を第2支持体に積層することができる。積層法に使用する本発明の接着剤組成物は、(a)約0より高いT<sub>g</sub>を有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、約0より高いT<sub>g</sub>を有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子及び水からなる水系ラテックスと(b)約20又はそれ以下のT<sub>g</sub>を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーとの混合物を含んでなる。好ましい方法において、水系ラテックス(a)のアミノ官能性ポリマーは、界面活性剤安定化アセトアセトキシ官能性ポリマーとポリ(アルキレンイミン)との反応生成物からなるポリマー(ポリアミノ)エナミンである。

10

【0079】

もう1つの方法として、接着剤組成物は両支持体に同時に適用することができ、支持体は一緒に押圧する。例えば第1及び第2支持体を二本ロールニップに通して、一緒に押圧することができる。本発明の接着剤組成物は、ニップの開口部を通して第1及び/又は第2支持体に向けて注入することができる。例えば、支持体は、例えば米国特許第5,891,950号に一般的に記載された「インライン」法を用いて積層することができる(この特許の開示を参照することによってその全体を本明細書中に取り入れる)。

【0080】

本発明に関して前述した任意の水系ラテックスを、積層用接着剤として(及び感圧接着剤として)使用するために前述した非アセトアセトキシ官能性ポリマーと組み合わせることができる。さらに、感圧接着剤組成物に関して前述した任意の配合剤を、本発明の積層用接着剤組成物の一部として使用することもできる。

20

【0081】

ある種の他の水分散性ポリマーと組み合わせると、本発明の水系ラテックスは、架橋能力、接着性及び耐性の他に独自の利点を最終組成物にもたらす。PPAEは、好ましいアミノ官能性ポリマーとして存在する場合、ポリマーラテックス中に残っている残留、  
、  
-不飽和カルボニル-又は電子吸引基-含有モノマーを除去する能力を有する。すなわち、PPAEは、Michael付加反応によって、  
、  
-不飽和酸、  
、  
-不飽和エステル、  
、  
-不飽和アミド及び  
、  
-不飽和ニトリルのような残留モノマーを除去する。これらのモノマーの除去は、それに伴う臭気を取り除くだけでなく、接着剤使用時の健康状態及び安全性を改善することができる。

30

【0082】

以下の実施例は、本発明を説明することを目的とし、限定的な意味合いを持たない。本発明の種々の被覆組成物の実施例は、前述しなかった以下の材料を使用する：

LUPASOL G35 ポリ(エチレンイミン), MW2000, BASFによって50%水溶液として販売。

PROXEL GXL 防腐剤, Zenecaによって販売。

DREWPLUS L-493 脱泡剤, Drew Chemicalによって販売。

TEXANOL 凝集溶剤, Eastman Chemical Companyによって販売。

EASTMAN DM 凝集溶剤, Eastman Chemical Companyによって販売。

40

【0083】

本発明に従って調製した被覆及びフィルムの評価には以下の方法を用いた。

【0084】

ラテックスゲル分率/膨潤比：

ラテックスゲル分率(LGF)は、ラテックスサンプル中のポリマーの不溶分重量分率を求めることによって得られる。ラテックス膨潤比(LSR)は、ラテックスサンプル中の

50

不溶分重量分率の乾燥重量に対する、選択溶媒中で膨潤された不溶性ポリマー重量分率の比を求めることによって得られる。平均値は、溶剤としてアセトンを用いて三重反復測定又は四重反復測定によって求める。

【 0 0 8 5 】

用いた手法は以下の通りである。各サンプル測定について、遠心分離管を真空オープン中で120℃において90分間加熱乾燥し、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のデシケーター中で冷却し、秤量した(W1)。調整済みの遠心分離管に、溶剤の添加時に約1%の溶液を得るのに十分なラテックスを添加し、ラテックスの重量を記録する(W2)。遠心分離管の約3/4が満たされるまで遠心分離管に溶剤を加え、溶液を一晩放置する。次の日、サンプルを75,530rpmで30分間遠心分離する。遠心分離管中の透明な液体部分を除去する。残りのポリマーゲルを追加の溶剤で洗浄する。遠心分離及び洗浄工程をさらに2回繰り返す。最後に、透明な液体部分を除去し、湿潤ゲルを含む遠心分離管を秤量する(W3)。湿潤ゲルを含む遠心分離管を強制空気炉中で80℃において一晩加熱乾燥し、次いで真空オープン中で120℃において3時間加熱乾燥し、デシケーター中、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>上で冷却する。遠心分離管+乾燥固体を秤量し、再現性のある重量が得られるまで(W4)、加熱乾燥操作の真空部分を繰り返す。計算は以下の等式に従って行った：

$$LGF = (W4 - W1) / (W2 * TS)$$

$$LSR = (W3 - W1) / (W4 - W1)$$

[ TS = ラテックスの総重量分率の固形分 ]。

【 0 0 8 6 】

ガラス転移：

示差走査熱量計(DSC)を用いて窒素雰囲気中で20℃/分の加熱速度で、フィルムサンプルについて開始温度及び中間温度を測定した。引用した値は、再加熱曲線からの値である。ガラス転移温度は、当業者には知られている、「第2周期」試験を用いて測定した。第2周期法において、標準法に従ってガラス転移温度の1回目の測定を行う。サンプルを冷却して開始点に戻し、次いでガラス転移温度の2回目の測定を行う。この2回目の測定がしばしば、「第2周期ガラス転移温度」と称される。

【 0 0 8 7 】

例1：大きいコア/シェルエナミンを含む水性ポリマーラテックスの調製

冷却器、窒素パーージ及び水面下供給管を装着した3000mLの重合釜に、水640g、TREM LF-40 4.05g、TERGITOL NP-40(70%) 1.93g、炭酸ナトリウム7.3g、メタクリル酸メチル44.24g、スチレン8.26g、アクリル酸2-エチルヘキシル57.09g及びトリメチロールプロパンリアクリレート0.252gを加えた。窒素パーージを始め、次いで反応器の内容物を400rpmにおいて80℃まで昇温させた。80℃に達した後、水43.6gに溶解した過硫酸ナトリウム(sodium persulfate)7.70gからなる開始剤装入材料を反応器に加えた。水355g、TREM LF-40 11.7g、TERGITOL NP-40(70%) 10.21g、メタクリル酸メチル271.78g、スチレン50.72g、アクリル酸2-エチルヘキシル350.63g及びトリメチロールプロパンリアクリレート1.55gからなるエマルジョンの供給を8.38g/分で始めた。最初のエマルジョン供給を開始してから5分後に、水112gに溶解された過硫酸ナトリウム4.36gからなる開始剤溶液を0.466g/分で供給した。第1のエマルジョン供給が完了した後、水171g、AEROSOL 18 12.79g、TERGITOL NP-40(70%) 5.09g、スチレン180.88g、アクリル酸2-エチルヘキシル90.0g、アセトアセトキシエチルメタクリレート143.92g及びナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)1.68gからなる第2のエマルジョン供給材料を8.38g/分で供給した。最後の供給から5分後に、水40.2gに溶解されたt-ブチルヒドロペルオキシド1.34g及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート1.34gの開始剤溶液を装入し、30分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、水酸化アンモニウム(28%)45gを15分かけてポンプで

10

20

30

40

50

注ぎ込んだ。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 46.0; pH, 8.4; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 11.6 g; 粒度(Dw), 236 nm; ゼータ電位, -47.1 mV; ラテックスゲル分率/膨潤比 42/9.6。ZnSe上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、エナミン部分を表す $1565\text{ cm}^{-1}$ に吸収を示した。

【0088】

例2: 大きいコア/シェルPEIを含む水性ポリマーラテックスの調製

(N-H基対アセトアセトキシ基のモル比は4.27であった。)

このラテックスの調製方法は、水酸化アンモニウム溶液の代わりにポリ(エチレンイミン)(水中50%) 247.35 gを添加した以外は、例1に記載したラテックスの調製と同様であった。N-H基対アセトアセトキシ基のモル比は4.27であった。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 46.8; pH, 10; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 3.28 g; 粒度(Dw), 225 nm; ゼータ電位, -23.7 mV (pH=11.7); ラテックスゲル分率/膨潤比 75/6.1。ZnSe上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、ポリ(エチレンイミン)の添加後に、 $1653\text{ cm}^{-1}$ 及び $1565\text{ cm}^{-1}$ に吸収を示し、 $1631\text{ cm}^{-1}$ 及び $1655\text{ cm}^{-1}$ の吸光度の消失を示した。ポリ(エチレンイミン)とアセトアセトキシ側基との反応後、ラテックスを遠心分離し、水相を分析した。水相の元素分析は、水相中に残っているポリ(エチレンイミン)が2%以下であることを示した。

【0089】

例3: 大きいコア/シェルPEIを含む水性ポリマーラテックスの調製

(N-H基対アセトアセトキシ基のモル比は5.47であった。)

このラテックスの調製方法は、水酸化アンモニウム溶液の代わりにポリ(エチレンイミン)(水中50%) 316.86 gを添加した以外は、例1に記載したラテックスの調製と同様であった。N-H基対アセトアセトキシ基のモル比は5.47であった。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 46.5; pH, 10; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 4.11 g; 粒度(Dw), 225 nm; ラテックスゲル分率/膨潤比 76/5.7。ZnSe上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、ポリ(エチレンイミン)の添加後に、 $1653\text{ cm}^{-1}$ 及び $1565\text{ cm}^{-1}$ に吸収を示し、 $1631\text{ cm}^{-1}$ 及び $1655\text{ cm}^{-1}$ の吸光度の消失を示した。ポリ(エチレンイミン)とアセトアセトキシ側基の反応後、ラテックスを遠心分離し、水相を分析した。水相の元素分析は、水相中に残っているポリ(エチレンイミン)が2%以下であることを示した。

【0090】

例4: 小さいコア/シェルエナミンを含む水性ポリマーラテックスの調製

冷却器、窒素パーズ及び水面下供給管を装着した3000 mLの重合釜に、水1100 g、HITENOL HS-20 49.0 g、TERGITOL NP-40 (70%) 8.05 g、炭酸ナトリウム7.3 g、メタクリル酸メチル44.24 g、スチレン8.26 g、アクリル酸2-エチルヘキシル57.09 g及びトリメチロールプロパントリアクリレート0.252 gを加えた。窒素パーズを始め、次いで反応器の内容物を400 rpmにおいて80 まで昇温させた。80 に達した後、水43.6 gに溶解した過硫酸ナトリウム7.70 gからなる開始剤装入材料を反応器に加えた。水273.5 g、AEROSOL 18 19.65 g、TERGITOL NP-40 (70%) 20.19 g、メタクリル酸メチル271.78 g、スチレン50.72 g、アクリル酸2-エチルヘキシル350.63 g及びトリメチロールプロパントリアクリレート1.55 gからなるエマルジョンの供給を8.38 g/分で始めた。最初のエマルジョン供給を開始してから5分後に、水112 gに溶解された過硫酸ナトリウム4.36 gからなる開始剤溶液を0.466 g/分で供給した。第1のエマルジョン供給が完了した後、水147 g、AEROSOL 18 12.15 g、TERGITOL NP-40 (70%) 12.5 g、スチレン180.88 g、アクリル酸2-エチルヘキシル90.0 g、アセトア

セトキシエチルメタクリレート 1.43.92 g 及びナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート (水中 50%) 1.68 g からなる第 2 のエマルジョン供給材料を 8.38 g / 分で供給した。最後の供給から 5 分後に、水 40.2 g に溶解された t - ブチルヒドロペルオキシド 1.34 g 及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 1.34 g の開始剤溶液を装入し、30 分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、水酸化アンモニウム (28%) 45 g を 15 分かけてポンプで注ぎ込んだ。次いで、ラテックスを 100 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 41.0 ; 乾燥物質 (100 メッシュのスクリーン) の量, 4.8 g ; 粒度 (D<sub>w</sub>), 65 nm ; ラテックスゲル分率 / 膨潤比 57 / 11.6。ZnSe 上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、エナミン部分を表す 1565 cm<sup>-1</sup> に吸収を示した。

10

## 【0091】

例 5 : 小さいコア / シェル PEI を含む水性ポリマーラテックスの調製

(N - H 基対アセトアセトキシ基のモル比は 4.27 であった。)

このラテックスの調製方法は、水酸化アンモニウム溶液の代わりにポリ (エチレンイミン) (水中 50%) 247.35 g を添加した以外は、例 1 に記載したラテックスの調製と同様であった。N - H 基対アセトアセトキシ基のモル比は 4.27 であった。次いで、ラテックスを 100 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 41.6 ; pH, 10 ; 乾燥物質 (100 メッシュのスクリーン) の量, 3.03 g ; 粒度 (D<sub>w</sub>), 58 nm ; ラテックスゲル分率 / 膨潤比 62 / 5.6。ZnSe 上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、ポリ (エチレンイミン) の添加後に、1653 cm<sup>-1</sup> 及び 1565 cm<sup>-1</sup> に吸収を示し、1631 cm<sup>-1</sup> 及び 1655 cm<sup>-1</sup> の吸光度の消失を示した。ポリ (エチレンイミン) とアセトアセトキシ側基との反応後、ラテックスを遠心分離し、水相を分析した。水相の元素分析は、水相中に残っているポリ (エチレンイミン) が 2% 以下であることを示した。

20

## 【0092】

例 6 : 小さいコア / シェル PEI を含む水性ポリマーラテックスの調製

(N - H 基対アセトアセトキシ基のモル比は 5.43 であった。)

このラテックスの調製方法は、水酸化アンモニウム溶液の代わりにポリ (エチレンイミン) (水中 50%) 314.45 g を添加した以外は、例 1 に記載したラテックスの調製と同様であった。N - H 基対アセトアセトキシ基のモル比は 4.27 であった。次いで、ラテックスを 100 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 41.6 ; pH, 10 ; 乾燥物質 (100 メッシュのスクリーン) の量, 3.03 g ; 粒度 (D<sub>w</sub>), 70 nm ; ラテックスゲル分率 / 膨潤比 61 / 6.5。ZnSe 上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、ポリ (エチレンイミン) の添加後に、1653 cm<sup>-1</sup> 及び 1565 cm<sup>-1</sup> に吸収を示し、1631 cm<sup>-1</sup> 及び 1655 cm<sup>-1</sup> の吸光度の消失を示した。ポリ (エチレンイミン) とアセトアセトキシ側基の反応後、ラテックスを遠心分離し、水相を分析した。水相の元素分析は、水相中に残っているポリ (エチレンイミン) が 2% 以下であることを示した。

30

## 【0093】

例 7 : 大きいコア / シェル PEI を含む水性ポリマーラテックスの調製

冷却器、窒素パージ及び水面下供給管を装着した 3000 mL の重合釜に、水 640 g、TREM LF - 40 4.05 g、TERGITOL NP - 40 (70%) 1.93 g、炭酸ナトリウム 7.3 g、メタクリル酸メチル 55.23 g、スチレン 4.03 g、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 47.40 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート 20.15 g 及びトリメチロールプロパントリアクリレート 0.336 g を加えた。窒素パージを始め、次いで反応器の内容物を 400 rpm において 80 まで昇温させた。80 に達した後、水 43.6 g に溶解した過硫酸ナトリウム 7.70 g からなる開始剤装入材料を反応器に加えた。水 355 g、TREM LF - 40 11.7 g、TERGITOL NP - 40 (70%) 10.21 g、メタクリル酸メチル 271.78 g、スチレン 50.72 g、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 350.63 g 及びトリメチロー

40

50

ルプロパントリアクリレート 1.55 g からなるエマルジョンの供給を 8.38 g / 分で始めた。最初のエマルジョン供給を開始してから 5 分後に、水 112 g に溶解された過硫酸ナトリウム 4.36 g からなる開始剤溶液を 0.536 g / 分 で供給した。第 1 のエマルジョン供給が完了した後、水 171 g、AEROSOL 18 12.79 g、TERGITOL NP-40 (70%) 5.09 g、スチレン 211.03 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 80.0 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート 123.77 g 及びナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 50%) 1.68 g からなる第 2 のエマルジョン供給材料を 8.38 g / 分で供給した。最後の供給から 5 分後に、水 40.2 g に溶解された t-ブチルヒドロペルオキシド 1.34 g 及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 1.34 g の開始剤溶液を装入し、30 分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、100 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 46.64; pH, 8.2; 乾燥物質 (100 メッシュのスクリーン) の量, 24.65 g; 粒度 (電子顕微鏡検査法), 450 nm。このラテックス 2500 g に、15 分かけてポリ (エチレンイミン) (50%) 115 g を添加した。固形分, 46.6%; pH, 10.4; 粒度 (電子顕微鏡検査法), 450 nm。ZnSe 上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、ポリ (エチレンイミン) の添加後に、1653  $\text{cm}^{-1}$  及び 1565  $\text{cm}^{-1}$  に吸収を示し、1631  $\text{cm}^{-1}$  及び 1655  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度の消失を示した。

【0094】

例 8: 小さい非構造化エナミンを含む水性ポリマーラテックスの調製

冷却器、窒素パーージ及び水面下供給管を装着した 1000 mL の重合釜に、水 290 g、HITENOL HS-20 15.52 g、TERGITOL NP-40 (70%) 2.55 g、炭酸ナトリウム 3.5 g、メタクリル酸メチル 8.10 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 5.38 g 及びアセトアセトキシエチルメタクリレート 4.43 g を加えた。窒素パーージを始め、次いで反応器の内容物を 400 rpm において 80 °C まで昇温させた。80 °C に達した後、水 13.0 g に溶解した過硫酸ナトリウム 2.30 g からなる開始剤装入材料を反応器に加えた。水 120 g、AEROSOL 18 6.55 g、TERGITOL NP-40 (70%) 10.22 g、メタクリル酸メチル 153.66 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 102.03 g 及びアセトアセトキシエチルメタクリレート 84.21 g からなるエマルジョンの供給を 8.38 g / 分で始めた。最初のエマルジョン供給を開始してから 5 分後に、水 33.5 g に溶解された過硫酸ナトリウム 1.3 g からなる開始剤溶液を 0.536 g / 分で供給した。モノマー供給の 5 分後に、水 12 g に溶解された t-ブチルヒドロペルオキシド 0.40 g 及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.40 g の開始剤溶液を装入し、30 分間加熱を続けた。エマルジョンを冷却し、水酸化アンモニウム (28%) 27.7 g を 15 分かけてポンプで注ぎ込んだ。次いで、ラテックスを 100 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 43.3; 乾燥物質 (100 メッシュのスクリーン) の量, 0.12 g; 粒度 (Dn), 50 nm。ZnSe 上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、エナミン部分を表す 1568  $\text{cm}^{-1}$  に吸収を示した。

【0095】

例 9: 小さい非構造化 PEI を含む水性ポリマーラテックスの調製 (NH 基対アセトアセトキシ基のモル比は 4.0 であった)

冷却器、窒素パーージ及び水面下供給管を装着した 1000 mL の重合釜に、水 232 g、HITENOL HS-20 12.42 g、TERGITOL NP-40 (70%) 2.02 g、炭酸ナトリウム 2.8 g、メタクリル酸メチル 4.15 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 5.38 g 及びアセトアセトキシエチルメタクリレート 4.43 g を加えた。窒素パーージを始め、次いで反応器の内容物を 400 rpm において 80 °C まで昇温させた。80 °C に達した後、水 10.4 g に溶解した過硫酸ナトリウム 1.84 g からなる開始剤装入材料を反応器に加えた。水 96 g、AEROSOL 18 5.24 g、TERGITOL NP-40 (70%) 8.18 g、メタクリル酸メチル 78.90

g、アクリル酸2-エチルヘキシル110.82g及びアセトアセトキシエチルメタクリレート82.36gからなるエマルジョンの供給を8.38g/分で始めた。最初のエマルジョン供給を開始してから5分後に、水26.8gに溶解された過硫酸ナトリウム1.04gからなる開始剤溶液を0.536g/分で供給した。モノマー供給の5分後に、水9.6gに溶解されたt-ブチルヒドロペルオキシド0.32g及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.32gの開始剤溶液を装入し、30分間加熱を続けた。エマルジョンを30℃に冷却し、ポリ(エチレンイミン(水中50%))139.58gを15分かけてポンプで注ぎ込んだ。NH基対アセトアセトキシのモル比は4.00であった。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 42.8%; pH, 10; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 0.10g; 粒度(Dw), 54nm。ZnSe上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、ポリ(エチレンイミン)の添加後に、1653cm<sup>-1</sup>及び1592cm<sup>-1</sup>に吸収を示し、1631cm<sup>-1</sup>及び1655cm<sup>-1</sup>の吸光度の消失を示した。ポリ(エチレンイミン)とアセトアセトキシ側基との反応後、ラテックスを遠心分離し、水相を分析した。水相の元素分析は、水相中に残っているポリ(エチレンイミン)が1%以下であることを示した。

【0096】

例10: 大きいコア/シェルアリル/アセトキシを含む水性ポリマー粒子の調製

冷却器、窒素パーージ及び水面下供給管を装着した3000mLの重合釜に、水529.6g、TREM LF-40 2.87g、TERGITOL NP-40(70%) 1.36g、炭酸ナトリウム7.1g、メタクリル酸メチル5.01g、スチレン28.95g、メタクリル酸メチル17.54g、アクリル酸2-エチルヘキシル33.78g及びトリメチロールプロパントリアクリレート0.16gを加えた。窒素パーージを始め、次いで反応器の内容物を400rpmにおいて80℃まで昇温させた。80℃に達した後、水20.88gに溶解した過硫酸ナトリウム5.28gからなる開始剤溶液を反応器に加えた。水53.77gに溶解した過硫酸ナトリウム3.56gからなる開始剤溶液を0.336g/分で反応器に供給した。開始剤供給を開始してから10分後に、水192.6g、TREM LF-40 8.31g、TERGITOL NP-40(70%) 7.25g、メタクリル酸メチル107.72g、スチレン177.89g、アクリル酸2-エチルヘキシル207.54g及びトリメチロールプロパントリアクリレート0.98gからなるエマルジョンの供給を5.25g/分で始めた。第1のエマルジョン供給の完了後、ラインを水160gですすぎ、加熱を続けた。25分後、水205g、AEROSOL 1815.73g、TERGITOL NP-40(70%) 6.12g、スチレン251.8g、アクリル酸2-エチルヘキシル175.1g、アセトアセトキシエチルメタクリレート94.94g、メタクリル酸アリル47.92g、ジメチルアミノエチルメタクリレート23.99g及び2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオネート4.79gからなる第2のエマルジョン供給を8g/分で開始した。供給が完了してから10分後に、水40.2gに溶解されたナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート1.34g及びt-ブチルヒドロペルオキシド1.34gからなる開始剤溶液を15分かけて反応器に供給した。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 47%; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 1.7g。

【0097】

例11: 小さいコア/シェルアミンを含む水性粒子の調製

冷却器、窒素パーージ及び水面下供給管を装着した3000mLの重合釜に、水1100g、HITENOL HS-20 49g、TERGITOL NP-40(70%) 8.05g、炭酸ナトリウム7.3g、メタクリル酸メチル36.6g、スチレン36.1g、アクリル酸2-エチルヘキシル36.2g及びトリメチロールプロパントリアクリレート0.335gを加えた。窒素パーージを始め、次いで反応器の内容物を400rpmにおいて80℃まで昇温させた。80℃に達した後、水43.55gに溶解した過硫酸ナトリウム7.05gからなる開始剤溶液を反応器に加えた。水112gに溶解した過硫酸ナ

10

20

30

40

50

トリウム 4.36 g からなる開始剤溶液の供給を 0.466 g / 分で始めた。開始剤供給を開始してから 30 分後に、水 355 g、AEROSOL 18 19.65 g、TERGITOL NP-40 (70%) 20.19 g、メタクリル酸メチル 224.84 g、スチレン 221.95 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 224.4 g 及びトリメチロールプロパントリアクリレート 2.06 g からなるエマルジョンの供給を 5.24 g / 分で始めた。第 1 のエマルジョン供給の完了後、水 147 g、AEROSOL 18 12.15 g、TERGITOL NP-40 (70%) 12.48 g、スチレン 168.6 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 80 g 及びアセトアセトキシエチルメタクリレート 167.9 g からなる第 2 のエマルジョン供給材料を 8.4 g / 分で供給した。供給が完了してから 10 分後に、水 40.2 g に溶解されたナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 1.34 g 及び t-ブチルヒドロペルオキシド 1.34 g からなる開始剤溶液を反応器に装入し、加熱を 30 分続けた。このエマルジョンを 35 未満に冷却し、ポリエチレンイミン (50%) 283.84 g を 15 分かけてポンプで注入した。次いで、ラテックスを 100 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 41.8 ; 乾燥物質 (100 メッシュのスクリーン) の量, 0.60 g ; pH, 10.5。ZnSe 上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、エナミン部分を表す  $1565\text{ cm}^{-1}$  に吸収を示した。

【0098】

例 12 : 大きい非構造化アセトアセトキシを含む水性粒子の調製 (粒子は A A E M を 12 % 含む)

冷却器、窒素パージ及び水面下供給管を装着した 1000 mL の重合釜に、水 294 g、TREM LF-40 1.34 g、TERGITOL NP-40 (70%) 1.79 g、炭酸ナトリウム 2.044 g、スチレン 9.67 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 6.09 g 及びナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 50%) 0.01 g を加えた。窒素パージを始め、次いで反応器の内容物を 400 rpm において 80 まで昇温させた。80 に達した後、水 13.0 g に溶解した過硫酸ナトリウム 2.3 g からなる開始剤溶液を反応器に加えた。水 34 g に溶解した過硫酸ナトリウム 1.3 g からなる開始剤溶液を 0.16 g / 分で反応器に供給した。開始剤供給を開始してから 10 分後に、水 120 g、AEROSOL 18 9.94 g、TERGITOL NP-40 (100%) 7.16 g、スチレン 186.6 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 115.63 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート 40.81 g 及びナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 50%) 0.52 g からなるエマルジョン供給材料を 1.72 g / 分で反応器中に供給した。供給が完了してから 5 分後に、次いで、水 12 g に溶解された過硫酸ナトリウム 0.4 g 及びピロ硫酸ナトリウム 0.4 g からなる開始剤溶液を反応器に添加し、30 分加熱を続けた。次いで、ラテックスを 100 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 42.6 ; 乾燥物質 (100 メッシュのスクリーン) の量, 0.20 g ; 粒度 (Dw) , 153 nm ; ポリマーの Tg , 14 。

【0099】

例 13 : 大きい非構造化アセトアセトキシを含む水性粒子の調製 (粒子は A A E M を 15 % 含む)

冷却器、窒素パージ及び水面下供給管を装着した 1000 mL の重合釜に、水 351 g、AEROSOL OT 0.76 g、TERGITOL NP-40 (100%) 5.11 g、炭酸ナトリウム 2.05 g、スチレン 3.58 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 11.63 g 及びナトリウム 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート (水中 50%) 2.68 g を加えた。窒素パージを始め、次いで反応器の内容物を 400 rpm において 80 まで昇温させた。80 に達した後、水 13.0 g に溶解した過硫酸ナトリウム 2.3 g からなる開始剤溶液を反応器に加えた。水 34 g に溶解した過硫酸ナトリウム 1.3 g からなる開始剤溶液を 0.16 g / 分で反応器に供給した。開始剤供給を開始してから 10 分後に、AEROSOL OT (75%) 4.10 g、スチレン 8

10

20

30

40

50

8.02 g、アクリル酸2-エチルヘキシル221.06 g、アセトアセトキシエチルメ  
 タクリレート51.01 g及びナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスル  
 ホネート(水中50%)0.26 gからなるモノマー供給材料を1.72 g/分で反応器  
 中に供給した。供給が完了してから5分後に、次いで、水12 gに溶解された過硫酸ナト  
 リウム0.4 g及びピロ硫酸ナトリウム0.4 gからなる開始剤溶液を反応器に添加し、  
 30分加熱を続けた。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して  
 濾過した。固形分レベル, 47.6; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 0  
 .10 g; 粒度(Dw), 122 nm; ポリマーのTg, -28。

【0100】

例14: 大きい非構造化アセトアセトキシを含む水性粒子の調製(粒子はAAEMを7.5%含む)

冷却器、窒素パーズ及び水面下供給管を装着した1000 mLの重合釜に、水294 g、  
 TREMLF-40 1.34 g、TERGITOL NP-40(100%) 1.79 g、炭酸ナトリウム2.044 g、スチレン12.71 g、アクリル酸イソオクチル  
 3.84 g及びナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中  
 50%)0.014 gを加えた。窒素パーズを始め、次いで反応器の内容物を400 rpm  
 において80 まで昇温させた。80 に達した後、水13.0 gに溶解した過硫酸ナ  
 トリウム2.3 gからなる開始剤溶液を反応器に加えた。水34 gに溶解した過硫酸ナト  
 リウム1.3 gからなる開始剤溶液を0.16 g/分で反応器中に供給した。開始剤供給  
 を開始してから10分後に、水120 g、AEROSOL 18 9.94 g、TERG 20  
 ITOL NP-40(100%) 7.16 g、スチレン241.47 g、アクリル酸  
 イソオクチル73.02 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート25.61 g及びナ  
 トリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)0.52  
 gからなるエマルジョン供給材料を1.72 g/分で反応器中に供給した。開始剤溶液の  
 供給から5分後に、水12 gに溶解されたナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート  
 0.72 g及びt-ブチルヒドロキシペルオキシド1.03 gの開始剤溶液を反応器に添  
 加した。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固  
 形分レベル, 43.8; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 3.3 g; pH  
 , 7.4; 粒度(Dw), 151 nm; ポリマーのTg, 16。

【0101】

例15: 大きいコア/シェルアミンを含む水性粒子の調製(粒子はAAEMを12%含み、  
 N-H対エナミンの比は3.6である)

冷却器、窒素パーズ及び水面下供給管を装着した1000 mLの重合釜に、水192 g、  
 TREMLF-40 1.22 g、TERGITOL NP-40(70%) 0.79 g、炭酸ナトリウム2.4 g、メタクリル酸メチル13.55 g、スチレン1.21 g  
 、アクリル酸2-エチルヘキシル17.24 g、トリメチロールプロパントリアクリレ  
 ト0.10 g及びアセトアセトキシエチルメタクリレート6.04 gを加えた。窒素パー  
 ズを始め、次いで反応器の内容物を400 rpmにおいて80 まで昇温させた。80  
 に達した後、水13.06 gに溶解した過硫酸ナトリウム2.31 gからなる開始剤溶液  
 を反応器に加えた。水34 gに溶解した過硫酸ナトリウム1.31 gからなる開始剤溶液  
 の供給を0.54 g/分で開始した。開始剤供給を開始してから30分後に、水106 g  
 、TREMLF-40 3.51 g、TERGITOL NP-40(70%) 3.06 g、メタクリル酸メチル83.23 g、スチレン7.44 g、アクリル酸2-エチル  
 ヘキシル105.91 g及びトリメチロールプロパントリアクリレート0.619 gから  
 なるエマルジョンの供給を8.38 g/分で始めた。第1のエマルジョンの供給が完了し  
 た後、供給ラインを水80 gで洗浄し、温度を30分間80 に保持した。水53 g、A  
 ERO SOL 18 3.84 g、TERGITOL NP-40(70%) 1.53  
 g、スチレン63.31 g、アクリル酸2-エチルヘキシル24.0 g、アセトアセトキ  
 シエチルメタクリレート37.13 g及びナトリウム2-アクリルアミド-2-メチル  
 プロパンスルホネート(水中50%)0.50 gからなる第2のエマルジョン供給材料を8

10

20

30

40

50

． 38 g / 分で供給した。開始剤溶液の供給が完了してから5分後に、水12.1 gに溶解されたナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.40 g及びt-ブチルヒドロペルオキシド0.40 gからなる開始剤溶液を反応器に添加した。エマルジョンを35未滿に冷却し、ポリエチレンイミン(50%)69.51 gを15分かけてポンプで注入した。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 46.6; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 0.15 g; 粒度(Dw), 167 nm; Tg, 5。

【0102】

例16: 大きいコア/シェルアミンを含む水性粒子の調製(粒子はAAEMを12%含み、N-H対エナミンの比は1.1である)

冷却器、窒素パーージ及び水面下供給管を装着した1000 mLの重合釜に、水640 g、TREM LF-40 4.05 g、TERGITOL NP-40(70%) 1.93 g、炭酸ナトリウム8.0 g、メタクリル酸メチル55.23 g、スチレン4.04 g、アクリル酸2-エチルヘキシル47.4 g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.33 g及びアセトアセトキシエチルメタクリレート20.1 gを加えた。窒素パーージを始め、次いで反応器の内容物を400 rpmにおいて80 まで昇温させた。80 に達した後、水43.6 gに溶解した過硫酸ナトリウム7.0 gからなる開始剤溶液を反応器に加えた。水122 gに溶解した過硫酸ナトリウム4.36 gからなる開始剤溶液の供給を0.54 g / 分で開始した。開始剤供給を開始してから30分後に、水355 g、TREM LF-40 11.7 g、TERGITOL NP-40(70%) 10.21 g、メタクリル酸メチル399.3 g、スチレン24.78 g、アクリル酸2-エチルヘキシル291.2 g及びトリメチロールプロパントリアクリレート2.06 gからなるエマルジョンの供給を8.38 g / 分で始めた。第1のエマルジョンの供給が完了した後、供給ラインを水80 gで洗浄し、温度を30分間80 に保持した。水171 g、AEROSOL 18 12.79 g、TERGITOL NP-40(70%) 5.09 g、スチレン211 g、アクリル酸2-エチルヘキシル80.0 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート123.8 g及びナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)1.68 gからなる第2のエマルジョン供給材料を8.38 g / 分で供給した。開始剤溶液の供給が完了してから5分後に、水40.2 gに溶解されたナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート1.34 g及びt-ブチルヒドロペルオキシド1.34 gからなる開始剤溶液を反応器に添加した。エマルジョンを35未滿に冷却し、ポリエチレンイミン(50%)121 gを15分かけてポンプで注入した。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 46.6; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 25 g; 粒度(Dw), 450 nm; Tg, 14; pH, 10.4。

【0103】

例17: 大きいコア/シェルアリル/アセトキシを含む水性ポリマーラテックスの調製  
冷却器、窒素パーージ及び水面下供給管を装着した3000 mLの重合釜に、水480 g、HITENOL HS-20 1.30 g、TERGITOL 15-S-40(100%) 1.08 g、炭酸ナトリウム5.84 g、メタクリル酸メチル5.01 g、スチレン8.27 g、アクリル酸2-エチルヘキシル9.63 g、及びトリメチロールプロパントリアクリレート0.0689 gを加えた。窒素パーージを始め、次いで反応器の内容物を400 rpmにおいて80 まで昇温させた。80 に達した後、水34.84 gに溶解した過硫酸ナトリウム6.16 gからなる開始剤溶液を反応器に加えた。水89.8 gに溶解した過硫酸ナトリウム3.48 gからなる開始剤溶液を0.336 g / 分で反応器中に供給した。開始剤供給を開始してから10分後に、水210.4 g、AEROSOL OT 2.75 g、TERGITOL 15-S-40(100%) 5.72 g、メタクリル酸メチル95.21 g、スチレン157.23 g、アクリル酸2-エチルヘキシル183.02 g及びトリメチロールプロパントリアクリレート1.31 gからなるエマルジョンの供給を5.25 g / 分で始めた。第1のエマルジョンの供給が完了した後、ライ

10

20

30

40

50

ンを水60gですすぎ、加熱を続けた。25分後、水138g、AEROSOL 188.74g、TERGITOL 15-S-40(100%) 2.85g、スチレン225.8g、アクリル酸2-エチルヘキシル153.5g、アセトアセトキシエチルメタクリレート47.97g、メタクリル酸アリル28.78g、ジメチルアミノエチルメタクリレート18.81g及び2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピロネート4.894gからなる第2のエマルジョン供給材料の供給を8g/分で開始した。供給が完了してから10分後に、反応器を65に冷却し、次いで、水32.2gに溶解されたナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート2.74gからなる開始剤溶液、及びエチレンジアミン四酢酸でキレートされた0.5%硫酸鉄(II)からなる触媒溶液5.05gを反応器に添加した。水32.2gに溶解されたt-ブチルヒドロペルオキシド2.94gの溶液を15分かけて反応器に供給した。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 46.9; pH, 7.6; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 2.0g; 粒度(Dw), 197nm。

10

## 【0104】

## 例18: 小さいコア/シェルアミンを含む水性粒子の調製

冷却器、窒素パーージ及び水面下供給管を装着した3000mLの重合釜に、水720.4g、HITENOL HS-20 39.2g、TERGITOL 15-S-40(100%) 1.08g、炭酸ナトリウム5.84g、メタクリル酸メチル26.14g、スチレン35.2g、アクリル酸2-エチルヘキシル26.4g、及びトリメチロールプロパントリアクリレート0.264gを加えた。窒素パーージを始め、次いで反応器の内容物を400rpmにおいて80まで昇温させた。80に達した後、水34.84gに溶解した過硫酸ナトリウム6.16gからなる開始剤溶液を反応器に加えた。水53.6gに溶解した過硫酸ナトリウム2.08gからなる開始剤溶液の供給を0.336g/分で開始した。開始剤供給を開始してから30分後に、水158.4g、AEROSOL 18 15.72g、TERGITOL 15-S-40(100%) 11.00g、メタクリル酸メチル110.4g、スチレン148.7g、アクリル酸2-エチルヘキシル111.52g及びトリメチロールプロパントリアクリレート1.12gからなるエマルジョンの供給を5.24g/分で始めた。第1のエマルジョンの供給完了後、供給ラインを水80gで洗浄し、温度を30分間80に保持した。次いで、反応器を65に冷却し、水16gに溶解したナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート2.74g、及びエチレンジアミン四酢酸でキレートされた0.5%鉄(II)からなる触媒溶液5.05gを反応器に添加した。水138.4g、AEROSOL 18 9.72g、TERGITOL 15-S-40(100%) 6.99g、スチレン191.90g、メタクリル酸メチル43.25g、アクリル酸2-エチルヘキシル143.92g、アセトアセトキシエチルメタクリレート95.95g及びナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)9.45gからなる第2のエマルジョン供給材料を5.24g/分で供給した。第2のエマルジョン供給の間に、水32gに溶解されたt-ブチルヒドロペルオキシド3.92gの溶液を0.14g/分で反応器に供給した。t-ブチルヒドロペルオキシドの供給完了後、加熱を30分間続けた。エマルジョンを35未満に冷却し、ポリエチレンイミン(50%) 122gを15分かけてポンプで注入した。次いで、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 44.6; 乾燥物質(100メッシュのスクリーン)の量, 1.1g; 粒度(Dw), 54nm; pH, 10.5。ZnSe上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、エナミン部分を表す1565cm<sup>-1</sup>に吸収を示した。

20

30

40

## 【0105】

## 例19: 例17及び18からのラテックスを用いた低pHブレンドの調製

例18のラテックス233.1gに、攪拌しながら、例17のラテックス700gを添加した; pH, 10.5。例17及び18のラテックスのブレンドを攪拌しながら、炭酸水素アンモニウム(水中25%)25.2gを添加した。pHは9.2であった。このブレンドのサンプルは60において14日より長い期間、安定であった。

50

## 【 0 1 0 6 】

例 2 0 : 小さいコア / シェルアセトアセトキシを含む水性ポリマーラテックスの調製  
 冷却器、窒素パーズ及び水面下供給管を装着した 3 0 0 0 m L の重合釜に、水 7 2 0 g、  
 H I T E N O L H S - 2 0 3 9 . 2 g、T E R G I T O L N P - 4 0 ( 7 0 % )  
 1 . 5 4 g、炭酸水素アンモニウム 5 . 8 4 g、メタクリル酸メチル 2 6 . 1 4 g、スチレン 3 5 . 2 g、  
 アクリル酸 2 - エチルヘキシル 2 6 . 4 g、及びトリメチロールプロパントリアクリレート 0 . 2 6 4 g  
 を加えた。窒素パーズを始め、次いで反応器の内容物を 4 0 0 r p m において 8 0 まで昇温させた。  
 8 0 に達した後、水 3 4 . 8 4 g に溶解した過硫酸アンモニウム 6 . 1 6 g からなる開始剤溶液を  
 反応器に加えた。水 5 3 . 6 g に溶解した過硫酸アンモニウム 2 . 0 8 g からなる開始剤溶液の供給を  
 0 . 3 3 6 g / 分 10  
 で開始した。開始剤供給を開始してから 3 0 分後に、水 1 5 3 . 6 g、A E R O S O L  
 1 8 1 5 . 7 2 g、T E R G I T O L N P - 4 0 ( 7 0 % ) 1 5 . 7 2 g、メタクリル酸メチル 1 1 0 . 4 g、  
 スチレン 1 4 8 . 7 g、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 1 1 . 5 2 g、及びトリメチロールプロパントリアクリレート 1 . 1 2 g  
 からなるエマルジョンの供給を 5 . 2 4 g / 分で開始した。第 1 のエマルジョン供給の完了後、供給ライン  
 を水 8 0 g で洗浄し、温度を 3 0 分間 8 0 に保持した。次いで、反応器を 6 5 に冷却し、  
 水 1 6 g に溶解されたナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 2 . 7 4 g の開始剤溶液、  
 及びエチレンジアミン四酢酸でキレートされた 0 . 5 % 硫酸鉄 ( I I ) からなる触媒溶液 5 . 0 5 g  
 を反応器に添加した。水 1 3 8 . 4 g、A E R O S O L 1 8 9 . 7 2 g、T E R G I T O L N P - 4 0 ( 7 0 % )  
 9 . 9 8 g、スチレン 1 9 1 . 9 2 0 g、メタクリル酸メチル 4 5 . 6 g、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 4 3 . 9 2 g、  
 アセトアセトキシエチルメタクリレート 9 5 . 9 5 g、及びナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 -  
 メチルプロパンスルホネート ( 水中 5 0 % ) 4 . 7 2 g からなる第 2 のエマルジョン供給材料を  
 5 . 2 4 g / 分で供給した。水 3 2 g 中に溶解された t - ブチルヒドロペルオキシド 3 . 9 2 g  
 の溶液を、第 2 のエマルジョンの供給の間に 0 . 1 4 g / 分で反応器に供給した。t - ブチルヒドロペルオキシド  
 の供給完了後、加熱を 3 0 分続けた。次いで、ラテックスを 1 0 0 メッシュのワイヤスクリーン  
 を通して濾過した。固形分レベル、4 4 . 9 ; 乾燥物質 ( 1 0 0 メッシュのスクリーン ) の量、1 . 5 g ;  
 粒度 ( D w ) , 7 2 n m。

## 【 0 1 0 7 】

例 2 1 : 小さいコア / シェルアミンを含む水性ポリマーラテックスの調製  
 冷却器、窒素パーズ及び水面下供給管を装着した 4 0 0 m L の重合釜に、水 9 0 0 g、  
 H I T E N O L H S - 2 0 4 9 g、T E R G I T O L N P - 4 0 ( 7 0 % ) 1 . 9 3 g、炭酸ナトリウム 7 . 3 g、  
 メタクリル酸メチル 3 2 . 6 7 g、スチレン 4 4 g、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 3 3 g、  
 及びトリメチロールプロパントリアクリレート 0 . 3 3 g を加えた。窒素パーズを始め、  
 次いで反応器の内容物を 4 0 0 r p m において 8 0 まで昇温させた。8 0 に達した後、  
 水 4 3 . 5 5 g に溶解した過硫酸ナトリウム 7 . 7 0 g からなる開始剤溶液を反応器に加えた。  
 水 6 7 g に溶解した過硫酸ナトリウム 2 . 6 1 g からなる開始剤溶液の供給を 0 . 4 2 g / 分  
 で開始した。開始剤供給を開始してから 3 0 分後に、水 1 9 2 g、A E R O S O L 1 8 1 9 . 6 5 g、  
 T E R G I T O L N P - 4 0 ( 7 0 % ) 1 9 . 6 5 g、メタクリル酸メチル 1 3 8 . 0 1 g、スチレン 1 8 5 . 8 8 g、  
 アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 3 9 . 4 1 g、及びトリメチロールプロパントリアクリレート 1 . 3 9 4 g  
 からなるエマルジョンの供給を 6 . 5 6 g / 分で開始した。第 1 のエマルジョンの供給完了後、  
 供給ラインを水 8 0 g で洗浄し、温度を 3 0 分間 8 0 の保持した。次いで、反応器を 6 5  
 に冷却し、水 2 0 g に溶解されたナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 3 . 4 2 g  
 の開始剤溶液と、エチレンジアミン四酢酸でキレートされた 0 . 5 % 硫酸鉄 ( I I ) からなる  
 触媒溶液 6 . 3 1 g を反応器に加えた。水 1 7 3 g、A E R O S O L 1 8 1 2 . 1 5 g、T E R G I T O L N P - 4 0  
 ( 7 0 % ) 1 2 . 4 8 g、スチレン 2 3 9 . 8 8 g、メタクリル酸メチル 5 4 . 0 6 g、  
 アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 7 9 . 9 1 g、アセトアセトキシエチルメタクリレー  
 50

ト 1 1 9 . 9 4 g 及びナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート (水中 5 0 %) 1 1 . 8 1 g からなる第 2 のエマルジョン供給材料を 6 . 5 6 g / 分で供給した。水 4 0 g に溶解された t - ブチルヒドロペルオキシド 4 . 9 g の溶液を第 2 のエマルジョンの供給の間に 0 . 1 4 g / 分で反応器に供給した。t - ブチルヒドロペルオキシドの供給完了後、加熱を 3 0 分間続けた。エマルジョンを 3 5 未満に冷却し、ポリエチレンイミン ( 5 0 %) 2 0 2 . 5 3 g を 1 5 分かけてポンプで注入した。次いで、ラテックスを 1 0 0 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。固形分レベル, 4 4 . 7 ; 乾燥物質 ( 1 0 0 メッシュのスクリーン) の量, 1 . 3 g ; 粒度 ( D w ) , 5 6 n m ; p H , 1 0 . 5 。

【 0 1 0 8 】

例 2 2 : 例 2 0 及び 2 1 からラテックスを用いた低 p H ブレンドの調製

例 2 1 のラテックス 2 3 4 . 6 g に、攪拌しながら、例 2 0 のラテックス 7 0 0 g を添加した ; p H , 1 0 . 5 。例 2 0 及び 2 1 のブレンドを攪拌しながら、炭酸水素ナトリウム (水中 2 5 %) 2 5 . 2 g を添加した。p H は 9 . 2 であった。このブレンドのサンプルは 6 0 において 1 4 日より長い期間、安定であった。

【 0 1 0 9 】

例 2 3 : 小さいアセトアセトキシを含む 4 9 / 5 1 ( w / w ) コア / シェルポリマー粒子の調製

例 2 3 の調製及びブレンドを繰り返して、マスターバッチとした。冷却器、窒素パージ及び水面下供給管を装着した 3 0 0 0 m L の重合釜に、水 9 0 0 . 5 g 、 H I T E N O L H S - 2 0 4 9 g 、 T E R G I T O L 1 5 - S - 4 0 ( 6 8 % ) 1 . 9 8 7 g 、メタクリル酸メチル 3 1 . 9 g 、スチレン 4 4 g 、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 3 3 g 、トリメチロールプロパントリアクリレート 1 . 1 g 及び炭酸ナトリウム 7 . 3 g を加えた。窒素パージを始め、次いで反応器の内容物を 3 5 0 r p m において 8 0 まで昇温させた。8 0 に達した後、水 4 3 . 5 5 g に溶解した過硫酸ナトリウム 7 . 5 4 g からなる開始剤装入材料を反応器に加えた。水 2 4 5 . 5 g 、 A E R O S O L 1 8 1 9 . 6 5 g 、 T E R G I T O L 1 5 - S - 4 0 2 0 . 2 3 g 、メタクリル酸メチル 1 3 4 . 7 6 g 、スチレン 1 8 5 . 8 8 g 、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 3 9 . 4 1 g 及びトリメチロールプロパントリアクリレート 4 . 6 4 7 g からなるエマルジョンの供給を 5 . 2 4 8 g / 分で始めた。第 1 のエマルジョンの供給を開始してから 5 分後に、水 1 0 9 g に溶解したペルオクソ二硫酸ナトリウム 4 . 2 6 g からなる開始剤溶液を 0 . 3 3 6 g / 分で供給した。第 1 のエマルジョンの供給完了後、供給ラインを水 2 0 g でフラッシュし、反応を 3 0 分間 8 0 に保持した。次いで、水 1 6 9 g 、 A E R O S O L 1 8 1 2 . 1 5 g 、 T E R G I T O L 1 5 - S - 4 0 1 2 . 8 5 g 、スチレン 2 3 9 . 6 8 g 、メタクリル酸メチル 5 4 . 0 6 g 、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 7 9 . 9 1 g 、アセトアセトキシエチルメタクリレート 1 1 9 . 9 4 g 、ナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート (水中 5 0 %) 1 1 . 8 1 g 及び D r e w p l u s L - 4 8 3 ( 脱泡剤) 6 . 1 2 g からなる第 2 のエマルジョン供給材料を 5 . 2 4 8 g / 分で供給した。最後の供給後、反応を 8 0 に 1 0 分間保持してから、次の 2 0 分間にわたって 6 5 に冷却した。次いで、反応器に、イソアスコルビン酸 1 g の水 2 0 g 中溶液と硫酸鉄 ( I I ) 0 . 5 g を装入した。次の 3 0 分間にわたって、加熱を続けながら、t - ブチルヒドロペルオキシド 0 . 7 2 g の水 2 0 g 中溶液を反応器中に供給した。エマルジョンを冷却し、1 0 0 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。ラン 1 : 固形分レベル, 4 4 . 5 9 ; 乾燥物質 ( 1 0 0 メッシュのスクリーン) の量, 2 . 4 9 g 。ラン 2 ; 固形分レベル, 4 4 . 9 7 ; 乾燥物質 ( 1 0 0 メッシュのスクリーン) の量, 1 . 8 1 g 。合したバッチは固形分レベルが 4 4 . 5 3 , 粒度 ( D w ) が 7 1 . 0 n m であり、単一モードの分布を示した。

【 0 1 1 0 】

例 2 4 : 大きいアセトアセトキシを含む 6 5 / 3 5 ( w / w ) コア / シェル構造化ポリマー粒子の調製

10

20

30

40

50

例 2 4 の調製及びブレンドを 1 4 日繰り返してマスターバッチとした。以下の調製法を用いた。冷却器、窒素パーズ及び水面下供給管を装着した 3 0 0 0 m L の重合釜に、水 6 0 0 . 6 g、H I T E N O L H S - 2 0 1 . 6 2 g、T E R G I T O L N P - 4 0 ( 7 0 % ) 1 . 9 8 g、及び炭酸ナトリウム 7 . 3 g を加えた。窒素パーズを始め、次いで反応器の内容物を 4 0 0 r p m において 8 0 まで昇温させた。8 0 に達した後、水 4 3 . 5 5 g に溶解した過硫酸ナトリウム 7 . 7 0 5 g からなる開始剤装入材料を反応器に加えた。水 3 5 5 g、A E R S O L O T - 7 5 ( 水中 7 5 % ) 3 . 2 6 g、T E R G I T O L 1 5 - S - 4 0 ( 水中 7 0 % ) 1 0 . 5 1 g、メタクリル酸メチル 3 8 2 . 8 5 g、スチレン 1 1 1 . 3 8 g、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 2 6 6 . 3 7 g 及びトリメチロールプロパントリアクリレート 1 . 7 5 g からなるエマルジョンの供給を 4 . 5 9 g / 分で始めた。第 1 のエマルジョンの供給を開始してから 5 分後に、水 1 1 2 . 2 2 g に溶解した過硫酸ナトリウム 4 . 3 6 g からなる開始剤溶液を 0 . 2 9 4 g / 分で供給した。第 1 のエマルジョンの供給完了後、供給ラインを水 5 0 g で洗浄し、反応を 3 0 分間 8 0 に保持した。次いで、水 1 7 2 . 5 g、A E R O S O L 1 8 1 0 . 9 3 g、T E R G I T O L 1 5 - S - 4 0 5 . 2 7 g、スチレン 1 7 8 . 3 1 g、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 6 6 . 5 6 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート 1 4 1 . 4 5 g、及びナトリウム 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホネート ( 水中 5 0 % ) 1 . 6 8 g からなる第 2 のエマルジョン供給材料を 7 g / 分で供給した。最後の供給後、反応を 8 0 に 1 0 分間保持してから、次の 2 0 分間にわたって 6 5 に冷却した。次いで、反応器に、イソアスコルビン酸 1 g の水 2 0 g 中溶液と硫酸鉄 ( I I ) 0 . 7 2 g を装入した。次の 3 0 分間にわたって、加熱を続けながら、t - ブチルヒドロペルオキシド 0 . 7 2 g の水 2 0 g 中溶液を反応器中に供給した。エマルジョンを冷却し、1 0 0 メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。

#### 【 0 1 1 1 】

合したバッチは固形分レベルが 4 6 . 7 4 , 粒度 ( D w ) が 2 5 4 n m であり、単一モードの分布を示した。粒子の外観は透過型電子顕微鏡検査法によりラズベリー型であった。ブレンド後、マスターバッチに P R O X E L G L ( 殺生剤 ) 5 . 1 1 6 g を添加した。

#### 【 0 1 1 2 】

例 2 5 : 例 2 4 から大きいコア / シェルアミン官能性粒子の調製

例 2 4 のラテックス 2 5 0 0 g に L U P A S O L G 3 5 ポリ ( エチレンイミン ) ( 5 0 % ) 7 2 . 5 2 g を 1 5 分間かけて添加した。総固形分 4 6 . 6 6。Z n S e 上に流延された透明フィルムの赤外線分析は、ポリ ( エチレンイミン ) の添加後に、 $1 6 5 3 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1 5 6 5 \text{ cm}^{-1}$  に吸収を示し、 $1 6 3 1 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1 6 5 5 \text{ cm}^{-1}$  の吸光度の消失を示した。

#### 【 0 1 1 3 】

例 2 6 : 大きいアセトアセトキシを含む 6 / 2 5 ( w / w ) コア / シェル構造化ポリマー粒子の調製

冷却器、窒素パーズ及び水面下供給管を装着した 3 0 0 0 m L の重合釜に、水 6 0 0 . 6 g、H I T E N O L H S - 2 0 1 . 6 2 g、T E R G I T O L N P - 4 0 ( 7 0 % ) 1 . 9 8 g、及び炭酸ナトリウム 7 . 3 g を加えた。窒素パーズを始め、次いで反応器の内容物を 4 0 0 r p m において 8 0 まで昇温させた。8 0 に達した後、水 4 3 . 5 5 g に溶解した過硫酸ナトリウム 7 . 7 0 5 g からなる開始剤装入材料を反応器に加えた。水 3 5 5 g、A E R O S O L O T - 7 5 ( 水中 7 5 % ) 3 . 4 4 g、T E R G I T O L 1 5 - S 0 4 9 ( 水中 7 0 % ) 1 0 . 5 1 g、メタクリル酸メチル 3 7 9 . 2 7 g、スチレン 1 1 0 . 5 4 g、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 2 6 6 . 6 2 g 及びトリメチロールプロパントリアクリレート 5 . 7 2 g からなるエマルジョンの供給を 4 . 5 9 g / 分で始めた。第 1 のエマルジョンの供給を開始してから 5 分後に、水 1 1 2 . 2 2 g に溶解した過硫酸ナトリウム 4 . 3 6 g からなる開始剤溶液を 0 . 2 9 4 g / 分で供給した。第 1 のエマルジョンの供給完了後、供給ラインを水 5 0 g で洗浄し、反応を 3 0 分間 8 0 に保持した。次いで、水 1 7 2 . 4 g、A E R O S O L 1 8 1 0 . 9 3 g、T

ERGITOL 15-S-40 5.27 g、スチレン177.91 g、アクリル酸2-エチルヘキシル66.56 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート141.87 g、及びナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)1.68 gからなる第2のエマルジョン供給材料を7 g/分で供給した。最後の供給後、反応を80 に10分間保持してから、次の20分間にわたって65 に冷却した。次いで、反応器に、イソアスコルビン酸1 gの水20 g中溶液と0.5%硫酸鉄(II)0.72 gを装入した。次の30分間にわたって、加熱を続けながら、t-ブチルヒドロペルオキシド(水中70%)0.72 gの水20 g中溶液を反応器に供給した。エマルジョンを冷却し、100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。100メッシュスクリーン上に採取された乾燥した固体=1.72 g。総固形分レベルは47.57%、粒度(Dw)は252 nmで、単一モードの分布を示した。粒子の外観は透過型電子顕微鏡検査法によりラズベリー型であった。

10

## 【0114】

例27: 50/50(w/s)の小さいコア/シェル構造化アミン官能性粒子の調製  
冷却器、窒素パーージ及び水面下供給管を装着した3000 mLの重合釜に、水600.6 g、HITENOL HS-20 1.62 g、TERGITOL NP-40(70%) 1.98 g、及び炭酸ナトリウム7.3 gを加えた。窒素パーージを始め、次いで反応器の内容物を400 rpmにおいて80 まで昇温させた。80 に達した後、水43.55 gに溶解した過硫酸ナトリウム7.54 gからなる開始剤装入材料を反応器に加えた。水246.5 g、AEROSOL 18 19.65 g、TERGITOL 15-S-40(水中70%) 20.23 g、メタクリル酸メチル134.76 g、スチレン185.88 g、アクリル酸2-エチルヘキシル139.41 g及びトリメチロールプロパントリアクリレート4.647 gからなるエマルジョンの供給を5.248 g/分で始めた。第1のエマルジョンの供給を開始してから5分後に、水109 gに溶解した過硫酸ナトリウム4.26 gからなる開始剤溶液を0.336 g/分で供給した。第1のエマルジョンの供給完了後、供給ラインを水20 gで洗浄し、反応を30分間80 に保持した。次いで、水169 g、AEROSOL 18 12.15 g、TERGITOL 15-S-40(水中68%) 12.85 g、スチレン239.68 g、メタクリル酸メチル54.06 g、アクリル酸2-エチルヘキシル179.91 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート119.94 g、及びナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート(水中50%)11.81 gからなる第2のエマルジョン供給材料を7 g/分で供給した。最後の供給後、反応を80 に10分間保持してから、次の20分間にわたって65 に冷却した。次いで、反応器に、イソアスコルビン酸1 gの水20 g中溶液と0.5%硫酸鉄(II)0.72 gを装入した。次の30分間にわたって、加熱を続けながら、t-ブチルヒドロペルオキシド(水中70%)0.72 gの水20 g中溶液を反応器中に供給した。エマルジョンを冷却し、次いでLupasol G35ポリ(エチレンイミン)(水中50%)244.97 gをこのエマルジョンに供給し、エマルジョンを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。100メッシュスクリーン上に採取された乾燥した固体=0.95 g。総固形分レベル44.77%。

20

30

## 【0115】

例28: 例26と例27との透明な合体製剤ブレンド

例26及び27のブレンドを、以下の表に示したようにして透明な合体ブレンド製剤にした。溶剤ブレンドは、EASTMAN DM 47.2 gと混合されたTEXANOLエステルアルコール52.8 gから構成された。追加のTERGITOL 15-S-40を添加して、ラテックスブレンドを溶剤ブレンドに対して安定化した。以下の透明な配合物は、使用前に少なくとも24時間平衡化させた。

40

## 【0116】

表I: 例28に関する透明な合体製剤

| 成分: | 重量(g): |
|-----|--------|
| 例26 | 276.75 |

50

|                                  |           |
|----------------------------------|-----------|
| 例 27                             | 71.47     |
| TERGITOL 15-S-40                 | 2.27      |
| 25%炭酸水素アンモニウム                    | 23.83     |
| 溶剤ブレンド                           | 36.32     |
| pH                               | 8.09      |
| 粘度                               | 25        |
| 開始 / 中間ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) | : 14 / 24 |

## 【0117】

## 例 29 : 水系ラテックスの調製 :

冷却器、窒素パージ及び水面下供給管を装着した1000mLの重合釜に、水174g、  
 HITENOL HS-20 14.67g、炭酸ナトリウム0.39g及びAEROSOL 189.26gを加えた。水167g、n-プロピルアルコール18.56g、  
 TERGITOL 15-S-40 (70%) 12.07g、メタクリル酸メチル64.83g、スチレン138.5g、アクリル酸2-エチルヘキシル102.4g、アセトアセトキシエチルメタクリレート34.11g、及びナトリウム2-アクリルアミド-  
 2-メチルプロパンスルホネートの50%水溶液3.41gからなるエマルジョン供給材  
 料を調製し、そのうち17.47gを反応器に添加した。窒素パージを始め、反応器の内  
 容物を400rpmにおいて65℃まで昇温させた。65℃に達した後、水6.3g中ピ  
 ロ硫酸ナトリウム1.27g、水2.69g中過硫酸ナトリウム0.25g、及び硫酸鉄  
 (II)の0.5%水溶液2.71gからなる開始剤装入材料を反応器に加えた。15分  
 後、エマルジョン供給材料の残りを2.94g/分の速度で反応器に添加した。水56.  
 76g中の過硫酸ナトリウム1.02g及び炭酸ナトリウム1.20gの開始剤供給材  
 料の供給もまた、0.32g/分の速度で始めた。モノマー供給の15分後、水4.10g  
 中イソアスコルビン酸0.79g及び炭酸アンモニウム0.25gの溶液をゆっくりと反  
 応器に添加した。次いで、水6.49g中t-ブチルヒドロペルオキシド1.15g及び  
 TERGITOL 15-S-40 (70%) 2.41gの開始剤溶液を30分間にわ  
 たって反応器に供給した。この開始剤の供給の15分後、エマルジョンを冷却し、LUP  
 ASOL G35ポリエチレンイミン(40%に希釈)101.8gを30分にわたって  
 添加した。この添加後、水112.5g及びn-プロピルアルコール6.19g中の炭酸  
 水素アンモニウム26.04gの溶液を30分かけてこのエマルジョンに添加した。次い  
 で、ラテックスを100メッシュのワイヤスクリーンを通して濾過した。

## 【0118】

## 例 30 : 非アセトアセトキシ官能性ポリマーの調製

攪拌機、還流冷却器及び窒素注入口を装着した2リットルの3つ口ガラス反応器に、脱イ  
 オン水256.7g、界面活性剤Dowfax 2A1(Dow Chemicalから  
 入手できるナトリウムドデシルジフェニルオキシドジスルホネート)の45%溶液)2.  
 0g、過硫酸ナトリウム2.7g、及び炭酸水素ナトリウム3.6gからなる溶液を装入  
 した。脱イオン水17.6g中に過硫酸ナトリウム1.3gを含む水溶液を調製した。脱  
 イオン水571.3g、界面活性剤(Dowfax 2A1の45%溶液)29.8g、  
 アクリル酸2-エチルヘキシル670.7g及びアクリル酸酸エチル223.6gを含む  
 モノマーのプレエマルジョンを調製した。

## 【0119】

反応器の装入材料を窒素雰囲気下において82℃に加熱し、反応器に4%のプレエマルジ  
 ヨンを装入した。10分後、水性混合物及びプレエマルジョン混合物を4時間かけて反応  
 器にポンプで注入した。供給の完了後、反応器を1時間82℃に保持し、次いで室温に冷  
 却した。生成物はpH7.2、固形分50.2%、粒度149nm及びガラス転移温度(T<sub>g</sub>)-49.2  
 のラテックスポリマーであった。

## 【0120】

前記ラテックスを200gずつ、Union Carbide製のTriton X-4  
 05(CAS#9002-93-1)(HLB17.9;70%溶液)1.5部(100

%活性)、ラテックスをpH7に調製するためのNaOH、及びALCO Chemical Corporation製のアクリル酸アンモニウムコポリマーであるALCOGUM 1228増粘剤0.4部と配合した。

【0121】

接着剤の適用及び試験方法：

剪断強さの測定：

剪断強さは、ASTM D3654-78, PSTC-7に従って測定し、接着剤の凝集性(内部強度)の尺度である。(「PSTC」は、Pressure Sensitive Tape Councilを表す)。これは、静荷重が加えられたテープサンプルが基準平面から、標準圧力で接着された面に本質的に平行な方向にはがされるのに必要な時間に基づく。各試験は、ストリップの3/4インチ×3/4インチの部分がパネルとしっかり密着し且つストリップの1つの末端部分が自由であるように、標準ステンレススチール・パネルに適用された接着剤被覆ストリップについて行う。被覆ストリップが貼り付けられたスチールパネルを、延長テープが自由な状態でパネルが178°~180°の角度を成すように台に固定し、次いで、試験片の自由端から吊り重りとして用いられる500gの力を加えることによって張力をかける。試験パネルから各試験ストリップをはがすのに必要な経過時間を剪断強さとして記録する。

10

【0122】

ローリングボールタックの測定

ローリングボールタックをPSTC-6に従って測定する。これは、ほとんど圧力を加えない状態で短時間接触させたときに別の材料の表面と接着する接着剤の能力の尺度である。ローリングボールタック試験は、接着剤が別の面に素早く接着する能力を数値化する方法である。各試験片を、接着剤面を上にしてローリングボール装置(Chemsultants International)上に置く。スチールボール(直径7/16インチ)を、接着剤面が上になっている試験片上に45°角度で転がす。ボールが最初に接着剤に接触する点から、ボールが停止する点までの距離をインチで測定する。報告した値は5回の試験の平均である。

20

【0123】

例31：感圧接着剤組成物の調製

パートA：対照

攪拌しながら、1.0gの量のTergitol 15-S-40を100gの量の例30のポリマー組成物に添加した。受け入れたままのラテックスのpHは7.76であった。

30

【0124】

パートB：

攪拌しながら、9.0gの量のパートAを、1.0gの量の例29の水系ラテックスに添加した。得られたサンプル(以下の表II中のB)を一晩混合した。#5 RK Rodを装着した、速度設定偏差2.5で動作するK-Coat自動アプリケーションャーを用いて、各サンプル(A及びB)を、延伸ポリプロピレンフィルム(Mobil, 100LBW)に適用した。フィルムは、適用の直前にアセトンで洗浄した。サンプルを一晩自然乾燥した。剪断強さ及びローリングボールタックを、前記方法を用いて測定し、結果を表IIに示した。

40

【0125】

【表1】

表 II : 剪断強さ及びローリングボールタック

| サンプル      | 剪断強さ (分) | ローリングボールタック (インチ) |
|-----------|----------|-------------------|
| パートA : 対照 | 3.9      | 3.8               |
| パートB      | 1178.2   | 5.6               |

10

## 【0126】

結果は、本発明の水系ラテックスと非アセトアセトキシ官能性ポリマーとのブレンドが、非アセトアセトキシ官能性ポリマー単独に比べて、良好なローリングボールタックを保持しながら、著しく向上した剪断強さを示すことを証明している。

## 【0127】

例32 : 貼り合わせ用接着剤組成物の調製

パートA : 対照

攪拌しながら、1.0gの量のTergitol 15-S-40を100gの量の例30のポリマー組成物に添加した。受け入れたままのラテックスのpHは7.76であった。

20

## 【0128】

パートB :

攪拌しながら、8.0gの量のパートAを、2.0gの量の例29の水系ラテックスに添加した。得られたサンプル(以下の表2中のII)を一晩混合した。#5 RK Rodを装着した、速度設定偏差2.5で動作するK-Coat自動アプリーケーターを用いて、各サンプル(A及びB)を、延伸ポリプロピレンフィルム(Mobil, 100LBW)に適用した。フィルムは、適用の直前にアセトンで洗浄した。サンプルを30分間自然乾燥した。未洗浄の延伸ポリプロピレンフィルム1片を各サンプルの上に置いた。各サンプルを、ハンドローラー(HR-100 4.5lbs., Chemsultants International製)を用いて転がすことによって積層した。フィルムを100の強制空気オープン中に5分間入れた。サンプルを一晩寝かせた。各サンプルの接着強さを、Instron Tensile Tester, Model TM, (Drive BX, Low BY-2)を使用して、5lbのセルを用いて測定した。結果を表IIに示す。剪断強さは前述のようにして測定した。

30

## 【0129】

【表2】

表 III : 接着強さ及び剪断強さ

40

| サンプル      | 剪断強さ (分) | 接着強さ (g/インチ) |
|-----------|----------|--------------|
| パートA : 対照 | 3.9      | 190          |
| パートB      | >6902.0  | 553          |

## 【0130】

結果は、本発明の水系ラテックスと非アセトアセトキシ官能性ポリマーとのブレンドが、

50

非アセトアセトキシ官能性ポリマー単独に比べて、著しく向上した剪断強さ及び積層接着強さを示すことを証明している。

【0131】

本発明を、好ましい実施態様に重点を置いて説明したが、好ましい実施態様の変形を使用できること及びここに具体的に記載した以外の方法でも本発明を実施できることは、当業者には明らかであろう。従って、本発明は、特許請求の範囲に定義した本発明の精神及び範囲内に包含される全ての変更を含む。

以下に、本発明及びその関連態様を記載する。

態様1．(a)(i)0より高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、(ii)0より高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び(iii)水を含んでなる水系ラテックス；並びに

10

(b)20又はそれ以下のT<sub>g</sub>を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる接着剤組成物。

態様2．水系ラテックス(a)のアミノ官能性ポリマー(i)が、界面活性剤安定化アセトアセトキシ官能性ポリマーとポリ(アルキレンイミン)との反応生成物を含む(ポリアミノ)エナミンポリマーである態様1に記載の接着剤組成物。

態様3．水系ラテックス(a)のアミノ官能性ポリマー(i)が乾燥樹脂に基づき5～50重量%存在し、且つ水系ラテックス(a)のアセトアセトキシ官能性ポリマー(ii)が乾燥樹脂に基づき75～90重量%存在する態様1に記載の接着剤組成物。

20

態様4．非アセトアセトキシ官能性ポリマー(b)が-20～20のT<sub>g</sub>を有する態様1に記載の接着剤組成物。

態様5．非アセトアセトキシ官能性ポリマー(b)が0未満のT<sub>g</sub>を有する態様1に記載の接着剤組成物。

態様6．非アセトアセトキシ官能性ポリマー(b)が-20未満のT<sub>g</sub>を有する態様5に記載の接着剤組成物。

態様7．水系ラテックス(a)と非アセトアセトキシ官能性ポリマー(b)との総重量に基づき2～50%の水系ラテックス(a)を含む態様1に記載の接着剤組成物。

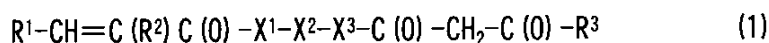
態様8．水系ラテックス(a)のアセトアセトキシ官能性ポリマー(ii)がエナミン官能基及びアリル官能基を有する態様1に記載の接着剤組成物。

30

態様9．水系ラテックス(a)のアセトアセトキシ官能性ポリマー(ii)がエナミン官能性ポリマーである態様1に記載の接着剤組成物。

態様10．水系ラテックス(a)のアセトアセトキシ官能性ポリマー(ii)が、式(1)：

【化6】



[式中、R<sup>1</sup>は水素又はハロゲンであり；R<sup>2</sup>は水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルチオ基又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基であり；R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基であり；X<sup>1</sup>及びX<sup>3</sup>は、独立して、O、S又は式-N(R')-(式中、R'はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基である)の基であり；X<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキレン基又はC<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>シクロアルキレン基である]

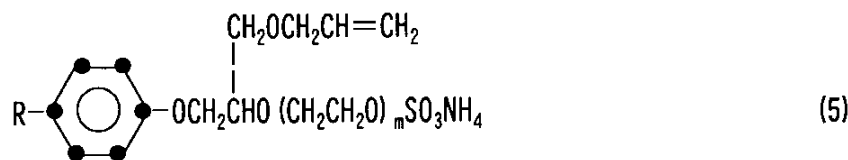
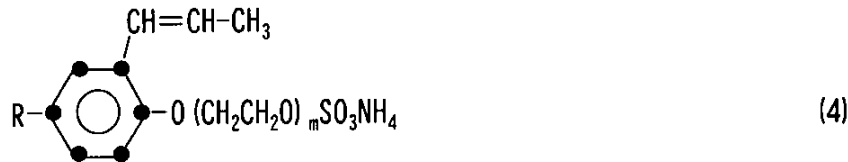
40

のモノマー1～40重量%；非自己重合性界面活性ビニルモノマー0.1～10重量%；及び非酸ビニルモノマー75～90重量%含んでなり、且つポリ(アルキレンイミン)がポリ(エチレンイミン)である態様1に記載の接着剤組成物。

態様11．式(1)のモノマーがアセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシ(メチル)エチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート及びアセトアセトキシブチルアクリレートからなる群から選ばれ、且つ非自己重合性界面活性ビニルモノマーが式(3)、(4)又は(5)：

50

## 【化 7】



[ 式中、R はノニル又はオクチルであり、n は 15 ~ 50 であり、m は 15 ~ 40 である ]

のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである態様 10 に記載の接着剤組成物。

態様 12 . 非アセトアセトキシ官能性ポリマー ( b ) がポリエステル - アミド、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、アクリル樹脂、ビニルポリマー、アリル側基を有するポリマー、スチレン - ブタジエンポリマー、酢酸ビニル - エチレンコポリマー及びそれらの混合物からなる群から選ばれる態様 1 に記載の接着剤組成物。

態様 13 . 非アセトアセトキシ官能性ポリマーがアクリル又はビニルアクリルポリマーである態様 12 に記載の接着剤組成物。

態様 14 . 接着剤組成物を第 1 支持体の表面に適用し、そして第 1 支持体を第 2 支持体に押しつけることを含んでなる、第 1 支持体を第 2 支持体に積層する方法であって、前記接着剤組成物が

( a ) ( i ) 0 より高い T g を有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、( i i ) 0 より高い T g を有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び ( i i i ) 水を含んでなる水系ラテックス；並びに

( b ) 20 又はそれ以下の T g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含んでなる積層方法。

態様 15 . 第 1 支持体及び第 2 支持体がポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルからなる群から選ばれる態様 14 に記載の方法。

態様 16 . 第 1 支持体及び第 2 支持体を、開口部を有する二本ロールのニップに通し、そしてニップ開口部において接着剤組成物を第 1 支持体及び / 又は第 2 支持体に向けて注入することを含んでなる、第 1 支持体と第 2 支持体とを積層する方法であって、前記接着剤組成物が、

( a ) ( i ) 0 より高い T g を有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、( i i ) 0 より高い T g を有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子；及び ( i i i ) 水を含んでなる水系ラテックス；並びに

( b ) 20 又はそれ以下の T g を有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含む積層方法。

態様 17 . 接着剤組成物を支持体の表面に適用することを含んでなる、感圧接着剤の被

10

20

30

40

50

膜を少なくとも一方の面に有する支持体の作成方法であって、前記接着剤組成物が  
( a ) ( i ) 0 より高いT gを有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒子、(  
i i ) 0 より高いT gを有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子  
;及び( i i i ) 水を含んでなる水系ラテックス;並びに  
( b ) 0 又はそれ以下のT gを有する非アセトアセトキシ官能性ポリマーの混合物を含  
んでなる支持体の作成方法。

態様 1 8 . 支持体が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート及  
びポリ塩化ビニルからなる群から選ばれる態様 1 7 に記載の方法。

態様 1 9 . ( i ) 0 より高いT gを有する、分散された水性アミノ官能性ポリマー粒  
子、( i i ) 0 より高いT gを有する、分散された水性アセトアセトキシ官能性ポリマ  
ー粒子;及び( i i i ) 水からなる有効量の水系ラテックスを接着剤組成物に添加するこ  
とを含んでなる接着剤組成物の剪断応力及び/又は凝集力を改良する方法。

態様 2 0 . アミノ官能性ポリマー( i ) が界面活性剤安定化アセトアセトキシ官能性ポ  
リマーとポリ(アルキレンイミン)との反応生成物を含んでなる(ポリアミノ)エナミン  
ポリマーである態様 1 9 に記載の方法。

## フロントページの続き

- (51) Int.Cl. F I  
C 0 8 F 212/14 (2006.01) C 0 8 F 212/14  
C 0 8 F 216/14 (2006.01) C 0 8 F 216/14  
C 0 8 F 220/28 (2006.01) C 0 8 F 220/28
- (74)代理人 100102990  
弁理士 小林 良博
- (74)代理人 100128495  
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100093665  
弁理士 蛭谷 厚志
- (72)発明者 ストックル, レベッカ アール.  
アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 0, キングSPORT, カトーバ ストリート 1 1 3 8
- (72)発明者 コリンズ, マーサ ジェイ.  
アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 1 7, プロントビル, サウスリッジ ドライブ 2 2 8
- (72)発明者 テイラー, ジェームズ ダブリュ.  
アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 0 3 1, ガーニー, モーニングサイド コート 6 0 6 7
- 審査官 大熊 幸治
- (56)参考文献 国際公開第 9 7 / 4 5 4 9 0 ( W O , A 1 )  
特開平 7 - 2 3 8 2 0 3 ( J P , A )  
特開平 6 - 2 5 6 7 4 8 ( J P , A )
- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)  
C09J 1/00-201/10  
C08L 1/00-101/16