

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6436997号  
(P6436997)

(45) 発行日 平成30年12月12日(2018.12.12)

(24) 登録日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C09J 133/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 133/04
<b>C09J 133/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 133/02
<b>C09J 131/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 131/02
<b>C09J 129/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 129/02

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-537444 (P2016-537444)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成26年12月9日 (2014.12.9)		ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
(65) 公表番号	特表2017-505357 (P2017-505357A)		Henkel AG & Co. KGaA
(43) 公表日	平成29年2月16日 (2017.2.16)		A
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/076948		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(87) 国際公開番号	W02015/086545		Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany
(87) 国際公開日	平成27年6月18日 (2015.6.18)	(74) 代理人	100081422
審査請求日	平成28年12月5日 (2016.12.5)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	102013225275.7	(74) 代理人	100084146
(32) 優先日	平成25年12月9日 (2013.12.9)		弁理士 山崎 宏
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性接着剤組成物

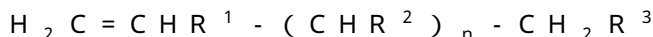
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれの場合において接着剤組成物の全重量に基づいて：

(a) 15.0 ~ 55.0 重量%の、(メタ)アクリレートモノマーに基づく重合物であって、エチレン性不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種の共重合性副モノマーを含む重合物；および

(b) 0.1 ~ 5.0 重量%の安定剤、ここで、該安定剤は、少なくとも1つのビニルエステル、および式



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の少なくとも2つは -OC(O)R<sup>4</sup> であり、残りは水素であり、R<sup>4</sup> はC<sub>1-6</sub>アルキルであり、nは0、1、2、3、4または5である〕

の少なくとも1つのアルケンジエステルに基づくコポリマーを含み、該コポリマーは部分的または完全に加水分解されている、

を含む水性(メタ)アクリレート分散体であり、

前記(メタ)アクリレートモノマーに基づく重合物は、それぞれの場合において重合物の全重量に基づいて：

(a) 40.0 重量% ~ 89.0 重量%の(メタ)アクリレートモノマー単位；および

(b) 11.0 ~ 60.0 重量%の(メタ)アクリル酸モノマー単位

を含むことを特徴とする、接着剤組成物。

【請求項 2】

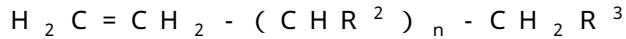
安定剤は、コポリマーの全重量に基づいて：

( a ) 5 0 ~ 9 5 重量%の少なくとも1つのビニルエステルに基づくモノマー単位；および

( b ) 5 ~ 5 0 重量%の少なくとも1つのアルケンジエステルに基づくモノマー単位を含む、部分的にまたは完全に加水分解されたコポリマーを含むことを特徴とする、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

安定剤は、式



〔式中、 $R^2$  および  $R^3$  の少なくとも2つは  $-OC(O)H_3$  であり、残りは水素であり、 $n$  は0、1、2または3である〕

のアルケンジエステルを有する酢酸ビニルのコポリマーを含み、該コポリマーは、部分的にまたは完全に加水分解されていることを特徴とする、請求項1または2に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

コポリマーはブテンジオール/ビニルアルコールコポリマーであることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項5】

コポリマーは80~95モル%の加水分解度を有することを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項6】

( i ) (メタ)アクリレートモノマーは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびその混合物から選択され；および/または

( i i ) (メタ)アクリル酸モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸およびその混合物から選択される

ことを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項7】

(メタ)アクリレートモノマーに基づく重合物は、メチルメタクリレート、 $n$ -ブチルアクリレートおよびメタクリル酸の重合物であることを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項8】

(メタ)アクリレートモノマーに基づく重合物は、メチルメタクリレート、 $n$ -ブチルアクリレートおよびアクリル酸の重合物であり、前記モノマーは1:0.9~1.1:0.7~0.9の重量比率で存在することを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項9】

接着剤組成物は、

( i ) 3 0 ~ 7 0 重量%の水を含み；および/または

( i i ) 更なる助剤または添加剤を含む

ことを特徴とする、請求項1~8のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項10】

ラベリング接着剤またはシーリング接着剤としての請求項1~9のいずれかに記載の接着剤組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、安定剤として、少なくとも1つのビニルエステル、好ましくは酢酸ビニルと少なくとも1つのアルケンジエステル、好ましくは3,4-ジアセトキシ-1-ブテンと

10

20

30

40

50

の部分的または完全加水分解コポリマーを含む（メタ）アクリレートに基づく水性接着剤分散体、ならびにラベリング接着剤およびシーリング接着剤としてのかかる組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

水系接着剤はラベリング接着剤として従来技術において既知である。従来、かかる接着剤を紙またはプラスチックラベルの一方の側に塗布し、次にこのラベルを高速ラベリング法において容器に接着させる。加工し易いように、容器、通常ボトルは、ラベルを貼付する際には、既に内容物を充填されている。多くの場合、内容物は冷蔵されているため、容器は温度が外気温度未満である外側表面を有し、これにより、容器の外側上に凝縮水がもたらされる。ラベルはかかる湿潤表面にうまく接着せず、それゆえ容易に滑り出るため、この凝縮水は、今日使用されている高速ラベリング法において特に問題となる。そのため、通常の目的は、湿潤表面上において良好な接着特性も有する接着剤を開発することである。

10

【0003】

さらなる要件は、容器をリサイクルする際に、残余物なくラベルを容易に除去できることである。この目的のためには、乾燥した接着剤を水またはアルカリ性溶液中に素早く溶解させることができることが望ましい。

【0004】

凝縮水で湿潤した冷たいボトルに対してラベルの良好な接着性を達成するため、カゼイン系接着剤が主に用いられている。しかし、天然産物であるということで、カゼインは高価であり、常に利用可能ではなく、品質に顕著な変動が課される。しかし、カゼイン系接着剤の有利な特性は、現在まだ合成接着剤により完全には再現されていない。

20

【0005】

適当なシーリング接着剤は、包装の分野で重要な役割を果たし、冷間シーリング接着剤（cold-sealing adhesive）は感温製品、例えばアイスクリームまたはチョコレート等の食品を包装するために用いられている。熱シーリング接着剤（heat-sealing adhesive）は、薬剤用のプリスター包装を製造する際によく使用される。この方法において、溶剤由来系が、良好なシーリング特性、接着性、および多くの充填物質および環境的影響に対する耐性を有するため、頻繁に使用される。しかし、これは、高いレベルの溶剤を含む物質を用いた作業は特別な保護手段を必要とする点で不利である。したがって、製造労働者は、適当な手段、例えば抽出システムによって溶剤蒸気に対して保護されなければならない。よって、適当な水系接着剤、特に良好なシーリング特性を有する水系接着剤に対する要求もある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明により対処される問題は、冷たく湿潤したボトルに対する良好な接着性を達成する特性を有し、それゆえ一般に使用されているカゼイン系接着剤と置き換えられる合成接着剤を提供することである。さらに、この接着剤は、シーリング接着剤、特に冷間シーリング接着剤として使用できることが意図される。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

驚くべきことに、これは、アクリレート重合体と特定のポリビニルアルコール系保護コロイドとの組み合わせを含む接着剤組成物によって達成できることが示された。市販のポリビニルアルコールは、その特定の化学組成のために、アクリレート分散体の重合における使用に適当でない。

【発明の効果】

【0008】

したがって、本発明は、ポリビニルアルコール由来物により安定化されるアクリレート

50

モノマーに基づくポリマー分散体を含む接着剤組成物に関する。アクリレートおよびポリビニルアルコール由来物のこの特定の組み合わせを用いると、カゼインの良くない特性を含むことなく、カゼイン系のレシピに類似の接着特性を達成することができる。特に、カゼインを省くことにより、その費用を顕著に低減でき、そして一貫した品質を確保できる。この新規なタイプの接着剤組成物は、既知のカゼイン接着剤よりも貯蔵安定性があり、取扱いが容易である。既知の合成アクリレート接着剤と比較して、本発明に係る組成物は、冷たく湿潤した表面に対する接着性が改善され、即ち、ラベルが滑り落ちるのが抑制され、氷水貯蔵後でさえラベルをまだ非常に簡単に洗い出すことができる。さらに、優れた熱シリングおよび冷間シリング特性を達成できる。そのため、この接着剤組成物は高い水耐性を有し、広い範囲の充填物質、例えばケチャップ、ヨーグルト、アイスクリームまたはチョコレートに対して耐性がある。

10

【発明を実施するための形態】

【0009】

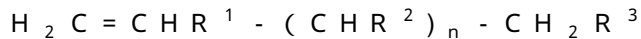
第一の態様において、それゆえ本発明は接着剤組成物に関し、ここで該接着剤組成物は、それぞれの場合において接着剤組成物の全重量に基づいて：

a) 15.0 ~ 55.0 重量%、好ましくは15.0 ~ 40.0 重量%、より好ましくは16.0 ~ 25.0 重量%の(メタ)アクリレートモノマーに基づく重合体；および

b) 0.1 ~ 5.0 重量%、好ましくは0.4 ~ 2.5 重量%の安定剤

を含む水性(メタ)アクリレート分散体であり、

該安定剤は、式



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の少なくとも2つは  $-OC(O)R^4$  であり、残りは水素であり、 $R^4$  は  $C_{1-6}$  アルキル、好ましくはメチルであり、 $n$  は0、1、2、3、4 または5である〕

の少なくとも1つのアルケンジエステルを含む、少なくとも1つのビニルエステル、好ましくは酢酸ビニルのコポリマーを含み、ここで、該コポリマーは部分的または完全に加水分解されている。

【0010】

ここで使用される「少なくとも1つ」とは、1以上、例えば1、2、3、4、5、6、7、8、9またはそれ以上をさす。

30

【0011】

更なる態様において、本発明は、かかる接着剤のラベリング接着剤としての使用に関する。

【0012】

ここに記載される接着剤を用いることにより、湿潤し冷たいガラスおよびプラスチック表面に対してさえラベルを非常に良好に接着させることができる。その接着効果は、特に、低温度(氷水)においても非常に良好である。高い接着強度に関わらず、接着剤を容易に洗い落とすことができる。

【0013】

更なる態様において、本発明は、シリング接着剤として、特に冷間シリング接着剤としてのかかる接着剤の使用に関する。

40

【0014】

ここに記載される接着剤組成物は、特定のポリビニルアルコール由来物によって安定化される、アクリレート系重合体の水系分散体である。

【0015】

保護コロイドまたは安定剤として用いられるポリビニルアルコール由来物は、式



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の少なくとも2つは  $-OC(O)R^4$  であり、残りは水素であり、 $R^4$  は  $C_{1-6}$  アルキル、好ましくはメチルであり、 $n$  は0、1、2、3、4 または5である〕

50

の少なくとも1つのアルケンジエステルモノマーを有する、少なくとも1つのビニルエステルモノマー、好ましくは酢酸ビニル、のコポリマーである。これらのコポリマーは部分的または完全に加水分解されている。ここで使用される「加水分解」とは、エステル基が部分的または完全にケン化されるという事実に関し、その結果、コポリマーはこれらの点において遊離のヒドロキシル基を含む。「部分的に加水分解」は、一部のエステル基がケン化され、その他はケン化されていないことを意味する。上記のコポリマーにおいて、アルケンジエステルは好ましくは完全にケン化されてジオールを形成する。ビニルエステルモノマーも完全にケン化されてビニルアルコール単位を形成するか、またはコポリマーは同時にビニルアルコールおよびビニルエステル単位を含む。種々の実施態様においてコポリマーの加水分解度は80～95モル%である。ヘップラー粘度(DIN 53015、ヘップラー法、4%水溶液)は好ましくは1～30mPa s、好ましくは2～25mPa sである。

10

## 【0016】

本発明の種々の実施態様において、コポリマーは、それが50～95重量%の少なくとも1つのビニルエステルモノマー、好ましくは酢酸ビニルに基づくモノマー単位、および5～50重量%の少なくとも1つのアルケンジエステルモノマー、好ましくは3,4-ジアセトキシ-1-ブテンに基づくモノマー単位を含むにされる。好ましくは、これらのコポリマーは他のモノマーに基づくモノマー単位を含まず、すなわち、少なくとも1つのビニルエステルモノマーに基づくモノマー単位および少なくとも1つのアルケンジエステルモノマーに基づくモノマー単位の量は、好ましくは合計で100重量%となる。

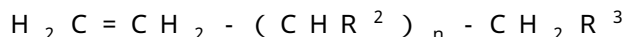
20

## 【0017】

コポリマーは、モノマー単位として、1種のビニルエステルモノマーを含んでよく、または複数種のビニルエステルモノマーを含んでよい。同様に、1つのアルケンジエステルまたは複数の異なるアルケンジエステルをコモノマーとして用いてよい。ここで使用される「アルケンジエステル」とは、2つのエステル化されたヒドロキシル基を有し、再度ケン化されてジオールを形成できるアルケンに関する。

## 【0018】

コポリマーは、式



〔式中、 $R^2$  および  $R^3$  の少なくとも2つは  $-OC(O)CH_3$  であり、その残りは水素であり、 $n$  は1、2または3、好ましくは1である〕

30

のアルケンジエステルを有する酢酸ビニルのコポリマーであってよい。特に、コポリマーはブテンジオール/ビニルアルコールコポリマー(INCI: ブテンジオール/ビニルアルコールコポリマー; CAS: 917249-64-0)である。

## 【0019】

種々の実施態様において、安定剤または保護コロイドは、1以上の種々の上記コポリマーを含み、またはそれらからなる。好ましくは、安定剤は上記コポリマーの1つである。

## 【0020】

安定剤は、それぞれの場合において接着剤組成物の全体に基づいて、0.1～5.0重量%、好ましくは0.4～2.5重量%の量で含まれる。接着剤が1以上の上記コポリマーを含むかどうかに関係なく、上記の量は、接着剤組成物に含まれる上記式の全てのコポリマーの全量に関する。

40

## 【0021】

接着剤組成物はさらに、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル、および場合によりそれと共重合し得る更なるモノマーに基づき、水中に分散される重合物を含む。ここで使用される「アクリル酸またはメタクリル酸のエステルに基づく」とは、重合物が該モノマーの全重量およびあり得る更なる共重合性モノマーの全量に基づいてより多くの量のアクリル酸またはメタクリル酸のエステルを含むことを意味する。種々の実施態様において、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルの比率は、モノマーの全重量に基づいて、少なくとも50重量%である。

50

## 【 0 0 2 2 】

アクリル酸またはメタクリル酸のエステルの群からの適当なモノマーは、1～15個のC原子を有する非分岐または分岐アルコールのエステルである。好ましいメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートである。メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートが特に好ましく、さらにより好ましいのはメチルメタクリレートおよびn-ブチルアクリレートである。重合物は、1以上の上記エステルを含んでよい。メチルメタクリレートおよびn-ブチルアクリレートの混合物が特に好ましく、特に1:1の重量比率における。その全重量に基づいて、種々の実施態様において、接着剤組成物は、重合物の形態において、15.0～40.0重量%、好ましくは16.0～25.0重量%の(メタ)アクリレートモノマー単位を含む。

10

## 【 0 0 2 3 】

場合により、メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルはまだ、更なるモノマー、例えば1～12個のC原子を有する非分岐または分岐カルボン酸のビニルエステル、ビニル芳香族化合物、ハロゲン化ビニル、オレフィンおよびジエンの群からの1以上のモノマーと共重合してよい。前記モノマーが共重合される場合、その場合、これは通常、モノマーの全重量に基づいて10～50重量%の量である。

20

## 【 0 0 2 4 】

好ましいビニルエステルは、酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニル-2-エチルヘキサノエート、ビニルラウレート、1-メチルビニルアセテート、ビニルピバレートおよび9～11個のC原子を有する分岐モノカルボン酸のビニルエステルである。酢酸ビニルが特に好ましい。スチレン、メチルスチレンおよびビニルトルエンがビニル芳香族化合物として好ましい。好ましいハロゲン化ビニルは塩化ビニルである。好ましいオレフィンにはエチレン、プロピレンであり、好ましいジエンは1,3-ブタジエンおよびイソプレンである。

## 【 0 0 2 5 】

好ましい実施態様において、副モノマーを共重合してもよい。副モノマーの例は、エチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸およびマレイン酸；エチレン性不飽和カルボン酸アミドおよびニトリル、好ましくはアクリルアミドおよびアクリロニトリル；フマル酸およびマレイン酸のモノエステルおよびジエステル、例えばジエチルおよびジイソプロピルエステルおよびマレイン酸無水物、エチレン性不飽和スルホン酸またはその塩、好ましくはビニルスルホン酸および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。他の例は、マルチ-エチレン性不飽和コモノマー等の前架橋(pre-crosslinking)コモノマーであり、例えばジビニルアジペート、ジアリルマレエート、アリルメタクリレートまたはトリアリルシアヌレート、または後架橋(post-crosslinking)コモノマー、例えばアクリルアミドグリコール酸(AGA)、メチルアクリルアミドグリコール酸メチルエステル(MAGME)、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-メチロールアリルカルバメート、アルキルエーテル、例えばイソブトキシエーテル、または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およびN-メチロールアリルカルバメートのエステルである。グリシジルメタクリレートおよびグリシジルアクリレート等のエポキシ官能性コモノマーも適当である。更なる例は、シリコン官能性コモノマー、例えばアクリルオキシプロピルトリ(アルコキシ)シランおよびメタクリルオキシプロピルトリ(アルコキシ)シラン、ビニルトリアルコキシシランおよびビニルメチルジアルコキシシランであり、例えば、エチルグリコールエーテル基およびエチルプロピレングリコールエーテル基がアルコキシ基として存在してよい。ヒドロキシルまたはCO基を有するモノマーも挙げられ、例えば、メタクリル酸-およびアクリル酸-ヒドロキシアリルエステル、例えばヒドロキシエチル-、ヒドロキシプロピル-またはヒドロキシブチル-アクリ

30

40

50

レートまたは-メタクリレート、およびジアセトンアクリルアミドおよびアセチルアセトキシエチル-アクリレートまたは-メタクリレート等の化合物である。しかし、アクリル酸およびメタクリル酸ならびにその混合物が特に好ましい。かかる副ポリマーが、重合物の形態において接着剤組成物の全重量に基づいて、0.5 ~ 20.0重量%、好ましくは1.0 ~ 15.0重量%、より好ましくは2.0 ~ 12.0重量%の量で存在してよい。

【0026】

メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートの群からの1以上のモノマーを含むホモ重合物および共重合物が好ましく、特に、n-ブチルアクリレートまたは2-エチルヘキシルアクリレートのホモ重合物またはメチルメタクリレートとn-ブチルアクリレートおよび/または2-エチルヘキシルアクリレートとの共重合物；および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、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートの群からの1以上のモノマーとのスチレンアクリル酸エステル共重合物；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、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートの群からの1以上のモノマーおよび場合によりエチレンとの酢酸ビニルアクリル酸エステル共重合物であり；前記ホモ重合物および共重合物は、場合により、上記の副モノマーを含んでもよい。

10

【0027】

メチルメタクリレートとn-ブチルアクリレートとの共重合物が特に好ましく、これは、場合により、上記の副モノマー、特にアクリル酸またはメタクリル酸、特に好ましくはメタクリル酸を含んでもよい。アクリレートおよびメタクリレートは、かかる重合物において、重合物中のモノマーの全重量に基づいて、40.0 ~ 90.0重量%、好ましくは60.0 ~ 80.0重量%の量で存在する。副モノマー、すなわち、特にアクリル酸またはメタクリル酸は、重合物中のモノマーの全重量に基づいて、10.0 ~ 60.0重量%、好ましくは2.0 ~ 4.0重量%の量で存在する。

20

【0028】

ポリマーが、シーリング接着剤としての使用が意図される接着剤組成物に組み込まれるのであれば、一般に-50 ~ +50、好ましくは-30 ~ +40のガラス転移温度T<sub>g</sub>が生じるように、モノマーまたはコモノマーの重量百分率が選択される。ラベリング接着剤としての使用に対しては、好ましくは、+30 ~ +120のガラス転移温度T<sub>g</sub>が生じるように、モノマーまたはコモノマーの重量百分率が選択される。重合物のガラス転移温度T<sub>g</sub>は、示差走査熱量測定(DSC)によって既知の方法において決定される。

30

【0029】

種々の実施態様において、接着剤組成物は、接着剤組成物の全重量に基づいて、15.0 ~ 55.0重量%、好ましくは15.0 ~ 40.0重量%、特に好ましくは16.0 ~ 25.0重量%の共重合物を含み、次にこの共重合物は、40.0 ~ 89.0重量%、好ましくは62.5 ~ 79.0重量%の(メタ)アクリレートモノマー単位、特にメチルメタクリレートおよびn-ブチルアクリレート単位、および11.0 ~ 60.0重量%、好ましくは21.0 ~ 37.5重量%の(メタ)アクリル酸モノマー単位、特にメタクリル酸単位を含む。一実施態様においては、重合物は、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレートおよびメタクリル酸モノマー単位を、0.8 ~ 1.2 : 0.8 ~ 1.2 : 0.6 ~ 1.0、好ましくは1 : 0.9 ~ 1.1 : 0.7 ~ 0.9の質量比率で含む。別の実施態様においては、重合物は、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレートおよびアクリル酸モノマー単位を、0.8 ~ 1.2 : 1.1 ~ 1.5 : 0.01 ~ 0.1、好ましくは1 : 1.2 ~ 1.4 : 0.01 ~ 0.1の質量比率で含む。

40

【0030】

アクリレートまたはメタクリレートのホモ重合物または共重合物は、乳化重合法に従ってまたは懸濁重合法に従って、好ましくは乳化重合法に従って製造され、重合温度は、通

50

常40 ~ 100、好ましくは60 ~ 90である。気体状のコモノマー、例えばエチレン、1,3-ブタジエンまたは塩化ビニルの共重合を圧力下、通常5 bar ~ 100 barの間で行ってもよい。

#### 【0031】

重合は、乳化重合および懸濁重合に対して従来の水溶性またはモノマー溶解性開始剤またはレドックス開始剤の組み合わせを用いて開始される。水溶性開始剤の例は、ペルオキソ二硫酸のナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、過酸化水素、t-ブチルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、カリウムペルオキシジホスフェート、tert-ブチルペルオキシピバレート、クメンヒドロペルオキシド、イソプロピルベンゼンモノ-ヒドロペルオキシドアゾビスイソブチロニトリルである。モノマー溶解性開始剤の例は、ジセチルペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジベンゾイルペルオキシドである。前記開始剤は、それぞれの場合においてモノマーの全重量に基づいて、通常0.001 ~ 0.7重量%、好ましくは0.001 ~ 0.5重量%の量で用いられる。

10

#### 【0032】

還元剤と併用した前記開始剤の組み合わせがレドックス開始剤として用いられる。適当な還元剤は、アルカリ金属およびアンモニウムの亜硫酸塩および亜硫酸水素塩、例えば亜硫酸ナトリウム、スルホキシル酸由来物、例えば亜鉛ホルムアルデヒドスルホキシレート、またはアルカリホルムアルデヒドスルホキシレート、例えばナトリウムヒドロキシメタンサルフィネート、およびアスコルビン酸である。還元剤の量は、それぞれの場合においてモノマーの全重量に基づいて、通常0.001 ~ 0.5重量%である。

20

#### 【0033】

分子量を制御するために、制御物質を重合中に用いてよい。制御剤を用いる場合、それは通常、重合するモノマーに基づいて0.01 ~ 5.0重量%の間の量で用いられ、単独で分散されるか、または分散されてそれらが反応成分と予混合(pre-mix)される。かかる物質の例は、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸メチルエステル、イソプロパノールおよびアセトアルデヒドである。好ましくは、n-ドデシルメルカプタンが用いられ、例えば重合するモノマーに基づいて1.0重量% ~ 2.0重量%の量である。

#### 【0034】

重合中、上記ポリビニルアルコール系の保護コロイドが、好ましくは水溶液として、上記の量において、全体として存在し、または一部が存在し一部が添加される。好ましくは、少なくとも5重量%の保護コロイドが存在し、より好ましくは保護コロイド比率(proportion)が全体として存在する。

30

#### 【0035】

特定の実施態様においては、追加的に少量の乳化剤、場合によりモノマー量に基づいて0.1 ~ 5重量%の乳化剤を用いることが有利であり得る。適当な乳化剤は、アニオン性およびカチオン性ならびに非イオン性乳化剤、例えば8 ~ 18個のC原子の鎖長を有するアルキルサルフェート、疎水性基中に8 ~ 18個のC原子、および40以下のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド単位を有するアルキルエーテルサルフェートまたはアルキルアリアルエーテルサルフェート、8 ~ 18個のC原子を有するアルキルスルホネートまたはアルキルアリアルスルホネート、一価アルコールまたはアルキルフェノールを有するスルホコハク酸のエステルおよびセミエステル等のアニオン性界面活性剤、または8 ~ 40のエチレンオキシド単位を有するアルキルポリグリコールエーテルまたはアルキルアリアルポリグリコールエーテル等の非イオン性界面活性剤である。しかし、上記ポリビニルアルコール系の保護コロイドの存在のために、更なる乳化剤を使用する必要はない。したがって、好ましい実施態様において、更なる乳化剤を添加しない。

40

#### 【0036】

モノマー、すなわち(メタ)アクリレートモノマーおよび用いられ得るコモノマーまたは副モノマーは、全体として添加してよく、または一部は存在し、残りを重合の開始後に

50

添加してよい。モノマーは、好ましくは水性プレエマルションの形態で用いられ、これはさらに制御剤および乳化剤（界面活性剤）を含んでよい。好ましくは、本方法は、ポリビニルアルコール系の保護コロイドが上記の量で、好ましくは水溶液として、全体として存在するようにされ、溶液を例えば70～80 に加熱してよく、このポイントにおいて、モノマーの全重量に基づいて、モノマープレエマルションの1～10重量%が添加される。開始剤チャージの添加後、残りのモノマーは通常3～4時間以内に添加される。添加は、（空間および時間上）別個に行ってよく、または添加される全てもしくは一部の成分を、プレ乳化形態で、即ち上記のプレエマルションの形態で添加してよい。

**【0037】**

モノマーの転化は開始剤の添加によって制御される。開始剤は全体として添加され、第1段階の重合における転化速度を設定するために、一部の開始剤、例えば5～10重量%をスターターチャージとして添加し、その後、残りを3～4時間の期間に亘って絶え間なく添加する。または、開始剤を重合の開始においては比較的ゆっくりと添加してよく、その後、重合の最終段階において顕著により高い添加速度で添加してよい。

10

**【0038】**

重合の完了後、残存モノマーを除去するための既知の方法、例えばレドックス触媒によって開始される後重合（post-polymerization）を用いて、後重合を行うことができる。揮発性の残存モノマーを、蒸留によって、好ましくは減圧下で蒸留によって、および必要に応じて不活性キャリアガス、例えば空気、窒素または水蒸気を溶液に通じてまたはその上に通すことによって、除去することもできる。

20

**【0039】**

上記の方法を用いて得ることができる水性分散体および対応する接着剤組成物は、好ましくは30～75重量%の固体含有量を有する。種々の実施態様において、前記組成物は、30～70重量%、好ましくは40～70重量%、より好ましくは50～70重量%の水を含む。それらは、好ましくは有機溶媒を含まない。

**【0040】**

異なる使用の数を増やすために、更なる添加剤を分散体に添加してよい。接着剤分散体の更なる構成成分（好ましい実施態様において見出される）は、例えば顔料、充填剤、染料、消泡剤および防腐剤である。

**【0041】**

水性ポリマー分散体を、水中再分散性である保護コロイド安定化ポリマー粉末を得るために、既知の方法を用いて乾燥してよい。

30

**【0042】**

分散体または粉末をその代表的な用途分野において用いることができる。本発明の意味内において、それらは、好ましくは接着剤として、より好ましくはラベリング接着剤またはシーリング接着剤として用いられる。そのため、接着剤として、特にラベリング接着剤またはシーリング接着剤としての使用も本発明の一部を形成する。

**【0043】**

接着剤組成物をラベリング接着剤として使用することを意図する場合、前記組成物の粘度は好ましくは、それが10,000～250,000 mPa s、好ましくは30,000～150,000 mPa s（25、ブルックフィールド、EN ISO 2555）であるように整えられる。これらの組成物をシーリング接着剤として使用することを意図する場合、その粘度は好ましくは、それが50～6000 mPa s、好ましくは100～2000 mPa s（25、ブルックフィールド、EN ISO 2555）であるように整えられる。別の使用、特にプラスチック表面に対する使用において、その粘度範囲は好ましくは10,000～100,000 mPa sである。

40

**【0044】**

本発明による接着剤組成物の使用は知られている。組成物をラベリング接着剤として用いる場合、それを特にラベルの一方の側に塗布し、このラベルを、容器、通常湿気のあるまたは湿潤した表面を有するものに、その直後に接合する。かかるラベリング方法のため

50

の装置は当業者に既知である。

【0045】

本発明の接着剤分散体は、通常5～80 g/m<sup>2</sup>、好ましくは5～50 g/m<sup>2</sup>の量で塗布される。ラベルとしては、既知の材料、特に紙が挙げられる。接着剤を塗布する基材は、食品および飲料を包装するために用いられる容器、例えばボトル、缶等である。容器の材料は、ガラス、金属、プラスチック材料、複層包装材料等であってよい。好ましくは、飲料用のボトルおよび缶は容器として用いられる。ラベルを適用後、容器には更なる加工が行われ、最終的に乾燥される。

【0046】

本発明による組成物の効果は、湿潤したまたは湿った表面上における接着効果の改善、およびシーリング接着剤としてのその安定性である。市販の接着剤を用いて貼合されるラベルは、湿った表面上において滑り落ちる傾向にあるが、一方、それらが上記の接着剤を用いて貼合される場合には、接着効果が改善され、それゆえ、それらは滑り落ちるのを抑制される。

10

【0047】

ラベルは、容器を水、好ましくはアルカリ性溶液中に浸漬することによって再度取り除くことができる。これは、通常40～95℃。好ましくは50℃より高い温度で行われる。この方法において、除去方法を機械力によって補助するために溶液または容器を攪拌する。接着剤を少なくとも部分的に溶解し、基材の表面から除去する。

【0048】

以下の実施例は本発明をより詳細に説明するのに役立つ：

20

【実施例】

【0049】

実施例

実施例1：

【0050】

## 【表 1】

表 1：接着剤分散体（ラベリング接着剤）の製造

反応器	量 (g)
水	383.25
ブテンジオール／ビニルアルコールコポリマー	60.00
プレエマルション	
水	574.71
アニオン性界面活性剤 (35%)	20.00
ラウリルメルカプタン	10.00
n-ブチルアクリレート	280.00
メチルメタクリレート	280.00
メタクリル酸	220.00
開始剤チャージ	
水	13.59
カリウムペルオキシジサルフェート	0.27
スターター (連続的)	
水	144.95
カリウムペルオキシジサルフェート	3.53
防腐剤	4.80
消泡剤	0.36
水	4.53

10

20

30

## 【0051】

反応器において、水およびポリビニルアルコール由来物から溶液を製造した。これを 75 に加熱した。5%のプレエマルションを添加した。開始剤チャージの添加後、その温度を上げた。82 において、プレエマルションの残りを 3.5 時間の期間に亘って絶え間なく添加した。同時に、スターターを 3.75 時間の期間に亘って連続的に絶え間なく添加した。冷却後、防腐剤および消泡剤を添加した。

## 【0052】

実施例 2：

## 【0053】

40

## 【表 2】

表 2：接着剤分散体（シーリング接着剤）の製造

反応器	量 (g)
水	477.97
ブテンジオール／ビニルアルコールコポリマー	8.00
プレエマルジョン	
水	400.00
アニオン性モノマー	8.00
ラウリルメルカプタン	5.00
n-ブチルアクリレート	520.00
メチルメタクリレート	400.00
アクリル酸	25.00
ブテンジオール／ビニルアルコールコポリマー	8.00
開始剤チャージ	
水	9.44
ナトリウムペルオキシジサルフェート	0.99
スターター（連続的）	
水	130.00
ナトリウムペルオキシジサルフェート	2.80
防腐剤	4.80

10

20

30

## 【0054】

反応器において、水およびポリビニルアルコール由来物から溶液を製造した。これを 75 に加熱した。2%のプレエマルジョンを添加した。開始剤チャージの添加後、その温度を上げた。77 において、プレエマルジョンの残りを 2.5 時間の期間に亘って絶え間なく添加した。同時に、スターターを 3 時間の期間に亘って連続的に絶え間なく添加した。冷却後、防腐剤を添加した。

## フロントページの続き

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 オリヴァー・ゾンマー

ドイツ40593デュッセルドルフ、パウル・ゲルハルト・シュトラッセ27番

(72)発明者 ゼバステリアン・コットホフ

ドイツ32457ポルタ・ヴェストファーリカ、ブリュンナーシュトラッセ4番

(72)発明者 ヴィクター・ダリオ・ブイ・ヴィラルタ

ドイツ41469ノイス、ヴィッセルター・ヴェーク1エー番

(72)発明者 エーテル・アブラハムス・マイヤー

ドイツ41747ヴィーアゼン、フローラシュトラッセ15番

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 国際公開第2007/129370(WO, A1)

特開平08-003530(JP, A)

特開平5-156222(JP, A)

特開2001-106985(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10

G09F 3/00-3/02, 3/10