(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3969561号
(P3969561)
(45)発行日　平成19年9月5日(2007.9.5)　(24)登録日　平成19年6月15日(2007.6.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 220/18	(2006.01)	C08F	220/18	
C08F 2/00	(2006.01)	C08F	2/00	A
C08F 4/34	(2006.01)	C08F	4/34	

請求項の数 8　(全 10 頁)

(21)出願番号	特願2000-257918 (P2000-257918)
(22)出願日	平成12年8月28日 (2000.8.28)
(65)公開番号	特開2001-106731 (P2001-106731A)
(43)公開日	平成13年4月17日 (2001.4.17)
審査請求日	平成15年2月6日 (2003.2.6)
(31)優先権主張番号	60/151097
(32)優先日	平成11年8月27日 (1999.8.27)
(33)優先権主張国	米国 (US)
(31)優先権主張番号	09/610686
(32)優先日	平成12年7月7日 (2000.7.7)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(73)特許権者　590002035
ローム　アンド　ハース　カンパニー
ＲＯＨＭ　ＡＮＤ　ＨＡＡＳ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国　１９１０６－２３９９
ペンシルバニア州　フィラデルフィア，インディペンデンス　モール　ウエスト　１００
(74)代理人　110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(74)代理人　100117570
弁理士　近藤　実
(74)代理人　100101281
弁理士　辻永　和徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良されたポリマー組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

－９０℃から２０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有する主としてアクリル系である水性エマルジョンポリマーを、少なくとも１つのエチレン性不飽和非イオン性アクリルモノマーとポリマーの全重量に基づいて０．５～５重量％のエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを、ポリマーの全重量に基づいて９０～９９．７重量％の前記モノマーがポリマーに変換されるまでフリーラジカル重合し；続いて前記ポリマーの全重量の０．１～１．０重量％のｔ－アミルヒドロペルオキシドの存在下で残存するモノマーの少なくとも半分を重合してポリマーにすることにより形成することを含む、水性エマルジョンポリマーの調製法。

【請求項２】

前記ポリマーの全重量に基づいて９０重量％の前記モノマーがポリマーに変換された後にのみｔ－アミルヒドロペルオキシドが存在する請求項１記載の方法。

【請求項３】

ポリマーが、－４０℃～２０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有する、請求項１記載の方法。

【請求項４】

ｔ－アミルヒドロペルオキシドが、前記ポリマーの全重量に基づいて９０重量％の前記モノマーがポリマーに変換された後にのみ存在する請求項３記載の方法。

【請求項５】

ポリマーが、－６０℃から２０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有する、請求項１記載の方法。
【請求項６】
前記ポリマーの全重量に基づいて９０重量％の前記モノマーがポリマーに変換された後にのみｔ－アミルヒドロペルオキシドが存在する請求項５記載の方法。
【請求項７】
ポリマーが、－９０℃から０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有する、請求項１記載の方法。
【請求項８】
前記ポリマーの全重量に基づいて９０重量％の前記モノマーがポリマーに変換された後にのみｔ－アミルヒドロペルオキシドが存在する請求項７記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は改良弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤として乾燥した場合の使用に適した水性組成物、改良弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤としての使用に適した水性エマルジョンポリマーの調製法、および改良弾性コーティング、コーキング剤またはシーラント、または感圧接着剤を提供する方法に関する。より詳細には、本発明は、主としてアクリル系である水性エマルジョンポリマーを含み、該ポリマーが－９０℃から２０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有し、該ポリマーが少なくとも１つのエチレン性不飽和非イオン性アクリルモノマーとポリマーの全重量に基づいて０．５～５重量％のエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを、ポリマーの全重量に基づいて９０～９９．７重量％のモノマーがポリマーに変換（ｃｏｎｖｅｒｔ）されるまでフリーラジカル重合し；続いてポリマーの全重量に基づいて０．１～１．０重量％のｔ－アミルヒドロペルオキシドの存在下で残存するモノマーの少なくとも半分（重量）をポリマーに変換することにより形成される、改良された弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤として乾燥した場合の使用に適した水性組成物に関する。
【０００２】
本発明は、０℃より低い温度でも応力下でひび割れせず結着性（ｉｎｔｅｇｒｉｔｙ）を維持するように改良された弾性コーティング、コーキング剤、またはシーラントとして乾燥した場合の使用に適した水性組成物を提供する。弾性コーティング、コーキング剤、およびシーラントは極端な外気温にさらされるビルディングおよび他の建築物に施用されることが多く、このような条件下でその結着性を維持するのが望ましい。さらに、本発明はそれ自身望ましい向上した粘着性を有する改良された感圧接着剤として乾燥した場合の使用に適した水性組成物を提供するか、あるいは有用な程度の粘着性を保持しながら剥離性または剪断強度などの他の接着特性を向上させる基材を提供する。
【０００３】
米国特許第５５４０９８７号は、少量の残存するホルムアルデヒドを有し、改良された引張強度を有する飽和セルロースウェブを提供するエマルジョンポリマーを開示する。ポリマーは、反応過程中ずっと疎水性ヒドロペルオキシドおよびアスコルビン酸開始剤を使用することにより形成される。
【０００４】
本発明者らが直面する問題は、改良された弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤として乾燥した場合の使用に適した水性組成物を提供することである。思いがけないことに、本発明者らは重合の最終段階においてｔ－アミルヒドロペルオキシドを使用すると、改良された弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤をもたらすポリマーを提供できることを見いだした。
【０００５】
本発明の第一の態様において、主としてアクリル系である水性エマルジョンポリマーを含み、前記ポリマーが－９０℃から２０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有し、少なくとも１つのエチレン性不飽和非イオン性アクリルモノマーと、前記ポリマーの全重量に基づいて

０．５～５重量％のエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを前記ポリマーの全重量に基づいて９０～９９．７重量％の前記モノマーがポリマーに変換されるまでフリーラジカル重合し、続いて残存モノマーの少なくとも半分を前記ポリマーの全重量に基づいて０．１～１．０重量％のｔ－アミルヒドロペルオキシドの存在下でポリマーに変換することにより形成される、乾燥した場合に、改良された弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤としての使用に適した水性組成物が提供される。

【０００６】

本発明の第二の態様において、－９０℃から２０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有する主としてアクリル系である水性エマルジョンポリマーを、少なくとも１つのエチレン性不飽和非イオン性アクリルモノマーとポリマーの全重量に基づいて０．５～５重量％のエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを、ポリマーの全重量に基づいて９０～９９．７重量％の前記モノマーがポリマーに変換されるまでフリーラジカル重合し；続いて前記ポリマーの全重量の０．１～１．０重量％のｔ－アミルヒドロペルオキシドの存在下で残存するモノマーの少なくとも半分を重合してポリマーにすることにより形成することを含む、改良された弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤における使用に適した水性エマルジョンポリマーの調製法が提供される。

【０００７】

本発明の第三の態様において、基体上に弾性コーティングを提供するための水性組成物で基体をコーティングする方法が提供される。本発明の第四の態様において、水性コーキングまたはシーラント組成物を基体に施用する方法が提供される。本発明の第五の態様において、基体上に感圧接着剤を提供する方法が提供される。

【０００８】

本発明は、主としてアクリル系である水性エマルジョンポリマーを含み、該ポリマーが－９０℃から２０℃のガラス転移温度を有し、少なくとも１つのエチレン性不飽和非イオン性アクリルモノマーとポリマーの全重量に基づいて０．５～５重量％の少なくとも１つのエチレン性不飽和カルボン酸モノマーをポリマーの全重量に基づいて９０～９９．７重量％のモノマーがポリマーに変換されるまでフリーラジカル重合し、続いてポリマー全重量に基づいて０．１～１．０重量％のｔ－アミルヒドロペルオキシドの存在下で少なくとも半分の残存するモノマーをポリマーに変換することにより形成される、向上された低温伸びを有する弾性コーティングとして乾燥した場合の使用に適した水性組成物に関する。

【０００９】

主としてアクリル系である水性エマルジョンポリマーは、少なくとも１つの共重合したエチレン性不飽和非イオン性アクリルモノマーを含有する。本発明における「主としてアクリル系である」とは、ポリマーが５０重量％より多い、例えば（メタ）アクリレートエステル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、および（メタ）アクリル酸などの（メタ）アクリルモノマー由来の共重合したユニットを含むことを意味する。本開示において、アクリレートまたはアクリルアミドなどのさらなる用語がその後に続く「（メタ）」なる用語の用法は、それぞれ、アクリレートまたはアクリルアミドならびにメタクリレートおよびメタクリルアミドのいずれも意味する。本発明における「非イオン性モノマー」とは、共重合したモノマー残基がｐＨ＝１～１４間でイオン電荷を有しないことを意味する。

【００１０】

エチレン性不飽和非イオン性アクリルモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートをはじめとする（メタ）アクリルエステルモノマーがあげられる。ポリマーが組成において主としてアクリル系でなければならないという条件付きで、ポリマー中に組み込むことができる他のエチレン性不飽和非イオン性モノマーとしては、例えば、スチレンおよび置換スチレン；ブタジエン；ビニルアセテート、ビニル

ブチレートおよび他のビニルエステル；および塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの他のビニルモノマーがあげられる。好ましいのは、完全アクリル、スチレン／アクリル、およびビニルアセテート／アクリルポリマーである。

【００１１】

エマルジョンポリマーは、例えばアクリル酸、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、モノメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノブチルフマレート、および無水マレイン酸など共重合したモノエチレン不飽和カルボン酸モノマーを、ポリマー重量に基づいて０．５重量％から５重量％含む。

【００１２】

本発明において用いられるエマルジョンポリマーは、モノマー重量に基づいて０重量％から１重量％の共重合した多エチレン性不飽和モノマー、たとえばアリルメタクリレート、ジアリルフタレート、１，４－ブチレングリコールジメタクリレート、１，２－エチレングリコールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、およびジビニルベンゼンを含むことができる。

【００１３】

エマルジョンポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）で測定し、温度転移に対するヒートフローの中点をＴｇ値として測定したときに－９０から２０℃である所望のポリマーＴｇ範囲が達成されるように選択されるモノマーおよびモノマーの量は、当業者に周知である。エラストマーウォールコーティングのエマルジョンポリマーの好ましいＴｇは－４０℃から２０℃であり；コーキング剤およびシーラントの好ましいＴｇは－６０℃から２０℃であり；感圧接着剤の好ましいＴｇは－９０℃から０℃である。

【００１４】

水性エマルジョンポリマーを調製するために用いられる重合技術は当業界で周知である。乳化重合プロセスにおいて、公知の界面活性剤、例えば、アニオン性および／または非イオン性乳化剤、たとえばアルキル、アリール、またはアルキルアリール硫酸、スルホン酸またはリン酸のアルカリ金属またはアンモニウム塩；アルキルスルホン酸；スルホコハク酸塩；脂肪酸；エチレン性不飽和界面活性剤モノマー；およびエトキシル化アルコールまたはフェノールなどを用いることができる。用いられる界面活性剤の量は通常モノマーの重量に基づいて０．１重量％から６重量％である。熱またはレドックス開始プロセスのいずれかを用いることができる。反応温度を反応中１００℃より低い温度に維持する。反応温度が３０℃から９５℃であるのが好ましく、より好ましくは５０℃と９０℃の間である。モノマー混合物を純粋な形態または水中エマルジョンとして添加することができる。モノマー混合物を反応期間中１回以上にわけて添加するか、あるいは連続して、直線的または非直線的に、またはその組み合わせにおいて添加することができる。

【００１５】

公知のフリーラジカル開始剤、例えば過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、ｔ－ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過硫酸アンモニウムおよび／またはアルカリ金属塩、過ホウ酸ナトリウム、過リン酸およびその塩、過マンガン酸カリウム、およびペルオキシ二硫酸のアンモニウムまたはアルカリ金属塩を、典型的には全モノマー重量に基づいて０．０１重量％から３．０重量％の量で用いることができる。例えばナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒド、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、硫黄含有酸のアルカリ金属およびアンモニウム塩、たとえばナトリウムサルファイト、ビサルファイト、チオスルフェート、ハイドロサルファイト、スルフィド、ヒドロスルフィドまたはジチオナイト、ホルマジンスルフィン酸、ヒドロキシメタンスルホン酸、アセトンビサルファイト、アミン、例えばエタノールアミン、グリコール酸、グリオキシル酸水和物、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸および前記酸の塩などの適当なリダクタントと組み合わされた同じ開始剤を用いるレドックス系を用いることができる。鉄、銅、マンガン、銀、白金、バナジウム、ニッケル、クロム、パラジウム、またはコバルトのレドックス反応を触媒する金属塩を用いることができる。しかしながら、全ポリマー重量

に基づいて９０～９９．７重量％、好ましくは９５～９９．７重量％のモノマーがポリマーに変換された後、残存するモノマーの少なくとも半分を、全ポリマー重量に基づいて０．１～１．０重量％のｔ－アミルヒドロペルオキシドの存在下でポリマーに変換する。反応のこの部分は９０～９９．７重量％、好ましくは９５～９９．７重量％のモノマーのポリマーへの変換が同じ反応器またはかま中で完了した直後に行うことができる。しばらくした後、異なる反応器またはかまにおいて、あるいは重合の先行部分と異なる温度で行うことができる。９０重量％、より好ましくは９５％のモノマーのポリマーへの変換が完了した後にのみ、ｔ－アミルヒドロペルオキシドが存在するのが好ましい。

【００１６】

例えば、テトラブロモメタンなどのハロゲン化合物；アリル化合物；またはメルカプタン、たとえばアルキルチオグリコレート、アルキルメルカプトアルカノエート、およびC_4－C_{22}直鎖または分枝アルキルメルカプタンなどの連鎖移動剤を、形成されるポリマーの分子量を低減するためおよび／または任意のフリーラジカル生成開始剤を用いて他の方法で得られるのと異なる分子量分布を提供するために用いることができる。直線状または分枝状C_4－C_{22}アルキルメルカプタン、たとえばｎ－ドデシルメルカプタンおよびｔ－ドデシルメルカプタンが好ましい。連鎖移動剤は、１回以上または連続して、直線的または非直線的に、全反応期間すべてまたはそのほとんどにわたって、あるいは反応の限定された期間中、例えばかまへの供給においておよび残存するモノマーの減少段階で、添加することができる。

【００１７】

乳化重合されたポリマー粒子の平均粒子直径は、ＢＩ－９０ＰａｒｔｉｃｌｅＳｉｚｅｒで測定して３０ナノメーターから５００ナノメーターであるのが好ましい。

【００１８】

水性組成物は、コーティング業界で周知の技術により調製される。まず、弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤組成物を着色する場合、少なくとも１種の顔料を、ＣＯＷＬＥＳミキサーまたは、より粘性の組成物、例えばコーキング剤およびシーラントに関しては高強度ミキサーまたはミルにより得られるような高剪断下で水性メディア中によく分散させる。次に、水性ポリマーを所望により他の弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤アジュバントとともに低剪断撹拌下で添加する。別法として、水性エマルジョンポリマーを顔料分散段階において組み込むことができる。水性組成物は、公知の弾性コーティング、コーキング剤、シーラントまたは感圧接着剤アジュバント、例えば粘着付与剤、顔料、乳化剤、造膜助剤、緩衝剤、中和剤、増粘剤またはレオロジー改質剤、保湿剤、湿潤剤、殺生物剤、可塑剤、消泡剤、着色料、ワックス、および酸化防止剤を含むことができる。

【００１９】

水性コーティング組成物の固形分は、約１０体積％から約８５体積％である。水性組成物の粘度は、Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ粘度計で測定して、０．０５から２０００Ｐａ．ｓ（５０ｃｐｓから２０００００ｃｐｓ）であり；最終用途および施用法が異なると適当な粘度は相当異なる。

【００２０】

水性組成物を公知の施用法、例えば刷毛塗および噴霧法、例えばロールコーティング、ドクターブレード施用、プリント法、空気噴霧法、エアアシストスプレー、エアレススプレー、高容量低圧噴霧法、エアアシストエアレススプレー、コークガン、およびこて塗りにより施用することができる。

【００２１】

水性組成物を、例えばシートおよびフィルムをはじめとするプラスチック、木材、金属、あらかじめ塗装された表面、セメント基体、アスファルト基体などの基体に、酸腐蝕またはコロナ放電またはプライマーなどの基体前処理をするかまたはしないで、施用することができる。

【００２２】

基体上にコートされた水性組成物を典型的には２０℃から９５℃の温度で乾燥するか、または乾燥させる。

【００２３】

以下の実施例で本発明と試験により得られた結果を説明する。

略号

ＡＡ＝アクリル酸

ＢＡ＝ブチルアクリレート

ＭＭＡ＝メチルメタクリレート

ＡＮ＝アクリロニトリル

ＥＨＡ＝２－エチルヘキシルアクリレート

ＤＩ水＝脱イオン水

【００２４】

実施例１および比較例Ａ

主としてアクリル系であるエマルジョンポリマーの調製

ブレード撹拌機、温度をモニターするための熱電対、還流コンデンサー、加熱または冷却するための手段を備えた窒素雰囲気の３リットルの四ツ口丸底ガラスフラスコ中で重合を行った。フラスコに４００ｇのＤＩ水を入れ、８３℃に加熱した。モノマープレエマルジョンを、２８０ｇのＤＩ水、１１ｇのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（２３％水溶液）、８８５ｇのＢＡ、１００ｇのＭＭＡおよび１５ｇのＡＡから調製した。反応フラスコに、２０ｇのＤＩ水中に溶解させた４ｇの過硫酸アンモニウムと１６ｇ（固体ベース）の１００ｎｍシードラテックスと、合計２９ｇのＤＩ水を入れた。残存するプレエマルジョンおよび４５ｇのＤＩ水中に溶解させた１．５ｇの過硫酸アンモニウムを３時間かけて添加した。必要に応じて反応温度を８３℃に維持するために加熱および冷却を施した。添加が完了したら、３０ｇのＤＩ水を用いてプレエマルジョン容器をすすぎ、フラスコ中に入れた。３０分後、フラスコを６０℃に冷却した。サンプルを採取し、ガスクロマトグラフィーにより分析し、モノマーのポリマーへの変換率（ｃｏｎｖｅｒｓｉｏｎ）は９９．６２重量％であることが判明した。反応フラスコの内容物を２つの前記のような装備の３リットルガラスフラスコに等分した。いずれのフラスコも５５℃に維持した。

【００２５】

実施例１について、５ｇのＤＩ水中に溶解させた０．００８ｇの$FeSO_4 \cdot 7H_2O$を添加し、続いて４５ｇのＤＩ水中に溶解させた３．０ｇの８５％水性ｔｅｒｔ－アミルヒドロペルオキシドと４５ｇのＤＩ水中に溶解させた２．３ｇのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを１時間かけて滴下した。反応混合物を４５℃に冷却し、１４ｇの１４％水性アンモニアでｐＨを調節した。室温に冷却した後、エマルジョンポリマーを濾過した。実施例１のエマルジョンポリマーの固形分は４９．３重量％、粒子サイズは３６０ｎｍ、ｐＨは８．１であった。モノマーのポリマーへの変換率をガスクロマトグラフィーにより分析し、９９．９９重量％より大きいことが判明した。

【００２６】

比較例Ａについて、５ｇのＤＩ水中に溶解させた０．００８ｇの$FeSO_4 \cdot 7H_2O$を添加し、続いて４５ｇのＤＩ水中に溶解させた３．０ｇの７０％水性ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシドと４５ｇのＤＩ水中に溶解させた２．３ｇのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを１時間かけて滴下した。反応混合物を４５℃に冷却し、１４ｇの１４％水性アンモニアでｐＨを調節した。室温に冷却した後、エマルジョンポリマーを濾過した。比較例の固形分は４９．５重量％、粒子サイズは３６０ｎｍ、ｐＨは８．２であった。モノマーのポリマーへの変換率をガスクロマトグラフィーにより分析し、９９．９９重量％より大きいことが判明した。

【００２７】

実施例２および比較例Ｂ

主としてアクリル系であるエマルジョンポリマーの調製。実施例２および比較例Ｂを、ポリマー組成が９１．５ＢＡ／７　ＡＮ／１．５ＡＡ（重量）である以外はそれぞれ実施例

１および比較例Ａと同様にして調製した。反応の第一（共通）段の最後にサンプルを採取し、ガスクロマトグラフィーにより分析し、モノマーのポリマーへの変換率が９８．０２重量％であることが判明した。

【００２８】

実施例２について、５ｇのＤＩ水中に溶解させた０．００８ｇの$FeSO_4 \cdot 7H_2O$を添加し、続いて４５ｇのＤＩ水中に溶解させた３．０ｇの８５％水性ｔｅｒｔ－アミルヒドロペルオキシドと４５ｇのＤＩ水中に溶解させた２．３ｇのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを１時間かけて滴下した。反応混合物を４５℃に冷却し、１４ｇの１４％水性アンモニアでｐＨを調節した。室温に冷却した後、エマルジョンポリマーを濾過した。実施例２のエマルジョンポリマーの固形分は４９．６重量％（ｗｔ％）、粒子サイズは３７０ｎｍ、ｐＨは８．６であった。モノマーのポリマーへの変換率をガスクロマトグラフィーにより分析し、９９．９９重量％より大きいことが判明した。

【００２９】

比較例Ｂについて、５ｇのＤＩ水中に溶解させた０．００８ｇの$FeSO_4 \cdot 7H_2O$を添加し、続いて４５ｇのＤＩ水中に溶解させた３．０ｇの７０％水性ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシドと４５ｇのＤＩ水中に溶解させた２．３ｇのナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを１時間かけて滴下した。反応混合物を４５℃に冷却し、１４ｇの１４％水性アンモニアでｐＨを調節した。室温に冷却した後、エマルジョンポリマーを濾過した。比較例の固形分は４９．８重量％（ｗｔ％）、粒子サイズは３７０ｎｍ、ｐＨは８．１であった。モノマーのポリマーへの変換率をガスクロマトグラフィーにより分析し、９９．９９重量％より大きいことが判明した。

【００３０】

実施例３および比較例Ｃ

主としてアクリル系であるエマルジョンポリマーの調製。比較例Ｃを以下の方法により合成した：空の反応器に、３８９．７５ｇのＤＩ水、８．３０ｇのポリマーシード、および４．００の硫酸鉄（０．１５％水性）、および３．７１ｇのｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド（７０％水性）を５２．００ｇのＤＩ水とともに添加した。１２０．００ｇのＤＩ水、３６．９０ｇのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤、５５２．００ｇのＢＡ、１８７．５０ｇのＥＨＡおよび１０．５０ｇのＡＡを含有するモノマーエマルジョンが形成された。反応器の内容物を６５℃に加熱した後、オキシダント溶液を添加した。モノマーエマルジョンをかまに、５２．００ｇのＤＩ水中２．２２ｇのナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒドからなる別のリダクタント溶液と同時に重合および外部熱の適用により温度が６５℃に維持されるように供給した。モノマーエマルジョンおよび開始剤供給が完了すると、モノマーのポリマーへの変換率は９５．５重量％であった。次に、５２．００ｇのＤＩ水中に溶解させた３．７１ｇのｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド（７０％水性）と５２．００ｇのＤＩ水中に溶解させた２．２２ｇのナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒドからなるレドックスチェーサー系を調製した。オキシダント溶液をすべて一度に添加し、リダクタントを反応器中に供給した。リダクタント添加完了後、反応器温度を４５℃より低くした。最終ポリマーは６９ｐｐｍの残存モノマーを含有していた。バッチのｐＨを水酸化アンモニウム（２８％水溶液）を用いて７．５に上昇させ、サンプルを次に１００メッシュスクリーンを通して濾過した。

【００３１】

実施例３を、モノマーのポリマーへの変換率が、モノマーエマルジョンおよび開始剤供給が完了した後９６．３重量％である以外は比較例Ｃと同様にして合成した。用いたチェーサーオキシダントは３．５３ｇのｔ－アミルヒドロペルオキシド（８５％ｔ－アミルアルコール中溶液）で、５２．００ｇのＤＩ水とともに一度に添加した。最終ポリマーは１５５ｐｐｍの残存モノマーを含有していた。

【００３２】

実施例４

水性組成物の調製と弾性コーティングの評価

水性組成物を、以下の成分を用いて、以下の順序で添加して調製した：

成分	量（ｇ）
水	１０６．７７
Ｔａｍｏｌ　７３１[1]	１２．２８
トリ燐酸カリウム	３．１
Ｎｏｐｃｏ　ＮＸＺ[2]	７．２
Ａｃｒｙｓｏｌ　ＲＭ　８Ｗ[1]	１７．７
プロピレングリコール	２０．０
Ｔｉｏｘｉｄｅ　ＴＲ－９２[3]	１００．００
Ｄｕｒｃａｌ　５[4]	４４７．３
Ｂｕｔｙｌ　Ｃａｒｂｉｔｏｌ[5]	１３．６

成分を高剪断Ｃｏｗｌｅｓミキサーを用いて混合し、いずれかの以下の量のエマルジョンポリマーを撹拌しながら添加した：

エマルジョンポリマー	重量（ｇ）
実施例１	５０２．５
比較例Ａ	５００．９
実施例２	４９７．４
比較例Ｂ	４９５．５

１　Ｒｏｈｍ　ａｎｄ　Ｈａａｓ　Ｃｏｍｐａｎｙの登録商標
２　Ｄｉａｍｏｎｄ　Ｓｈａｍｒｏｃｋ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの登録商標
３　Ｔｉｏｘｉｄｅ　Ｅｕｒｏｐｅ　Ｌｔｄ．の登録商標
４　ＯＭＹＡ、Ｉｎｃ．の登録商標
５　Ｕｎｉｏｎ　Ｃａｒｂｉｄｅ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．の登録商標

【００３３】

水性組成物を等しい体積で剥離紙上に１ｍｍの湿潤厚さでコートし、２３日間乾燥した（２５℃、相対湿度５０％）。ネック幅１０ｍｍ、ネック長さ３０ｍｍのネックを有するダンベル形の試験片を切りだした。各サンプルの厚さをそのネック位置でマイクロメーターで測定した。伸びをＴｉｎｉｕｓ　Ｏｌｓｅｎ　ＵＴＭ（Ｈ１０Ｋ－Ｓ型、Ｔｉｎｉｕｓ　Ｏｌｓｅｎ　Ｔｅｓｔｉｎｇ　Ｍａｃｈｉｎｅ　Ｃｏ．、Ｉｎｃ．、Ｗｉｌｌｏｗ　Ｇｒｏｖｅ、ＰＡ）を用いて測定した。調温室を－１０℃に設定した。剥離速度を５．０８ｃｍ／分（２インチ／分）に設定した。

弾性コーティングが含有するエマルジョンポリマー	低温破断点伸び
実施例１	５６９
比較例Ａ	４１６
実施例２	２４９
比較例Ｂ	２３５

本発明の実施例１および２のエマルジョンポリマーを含有する弾性コーティングは対応する比較例サンプルよりも高い低温破断点伸びを示す。

【００３４】

実施例５　感圧接着剤としての水性組成物の評価

実施例３および比較例Ｃのエマルジョンポリマーの乾燥したフィルムを以下の方法にしたがって試験した。

剥離：１８０°の角度でのシングルコートされた感圧テープのＰＳＴＣ－１剥離接着性（ＰＳＴＣ＝Ｐｒｅｓｓｕｒｅ　Ｓｅｎｓｉｔｉｖｅ　Ｔａｐｅ　Ｃｏｕｎｃｉｌ、４０１Ｎ；Ｍｉｃｈｉｇａｎ　Ａｖｅｎｕｅ、＃００、Ｃｈｉｃａｇｏ、ＩＬ６０６１１）、接着剤をステンレス鋼に施用した。

ループ粘着性：ループ粘着性に関するＡＳＴＭ　Ｄ６１９５標準試験法

剪断：長期剪断荷重下での感圧性物品の破壊時間についてのＡＳＴＭ　Ｄ６４６３標準的試験法

【００３５】
表５．１　感圧接着性の評価
【表１】

実施例のエマルジョンポリマー	レドックス／チェイス	180 剥離	剪断（分）	剪断	ループ粘着性
		オンス／インチ	1"X 1",1kg	破壊モード	オンス
比較例 C	tBHP / tBHP	27.3 50C/50A	51	C	30.5A
3	tBHP / tAHP	34.0C	3	C	56.5A

【００３６】
本発明の実施例３の感圧接着性の乾燥されたエマルジョンポリマーは、比較例と比較して向上した粘着性を示した。

フロントページの続き

(74)代理人 100112586
弁理士 橋本 幸治
(72)発明者 ロバート・ビクター・スローン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１８９５１，クエーカータウン，スリーピー・ホロー・ロード・１６０５

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開昭６３－２３５３５６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－１４９２２７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１２０７０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－００３４０４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－００６０８９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F220/00-220/18
C08F 2/00
C08F 4/34