

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3665185号

(P3665185)

(45) 発行日 平成17年6月29日(2005.6.29)

(24) 登録日 平成17年4月8日(2005.4.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 L 29/04

C O 8 L 29/04

A

C O 8 K 5/07

C O 8 K 5/07

C O 8 K 5/17

C O 8 K 5/17

C O 8 K 5/24

C O 8 K 5/24

D 2 1 H 19/20

D 2 1 H 19/20

B

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-208320
 (22) 出願日 平成9年7月18日(1997.7.18)
 (65) 公開番号 特開平11-35771
 (43) 公開日 平成11年2月9日(1999.2.9)
 審査請求日 平成16年7月9日(2004.7.9)

(73) 特許権者 594146788
 日本酢ビ・ポパール株式会社
 大阪府堺市築港新町3丁11番地の1
 (74) 代理人 100077012
 弁理士 岩谷 龍
 (72) 発明者 河西 将利
 大阪府堺市若松台1-2-1-210
 (72) 発明者 中島 隆
 大阪府堺市若松台1-2-5-502
 (72) 発明者 野口 博司
 大阪府大阪市福島区福島4-1-79-7
 03

審査官 宮本 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコール系樹脂組成物、それを主成分とする紙用コート剤および水性エマルジョン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ジアセトンアクリルアミド単位を0.1～15モル%含有するジアセトンアクリルアミド共重合変性ポリビニルアルコール、(B) ヒドラジン系化合物、(C) アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルーn-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、アセトフェノン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドからなる群から選択されるカルボニル化合物および(D) 第一級アルカノールアミン、第二級アルカノールアミン、第三級アルカノールアミン、第一級アルキルアミン、第二級アルキルアミン、第三級アルキルアミン、アミノカルボン酸、アンモニアおよびアミノエチル化アクリルポリマーからなる群から選択されるアミン系化合物を配合してなることを特徴とするポリビニルアルコール系樹脂組成物。

【請求項2】

ヒドラジン系化合物が、ヒドラジン、ヒドラジンヒドラート、ヒドラジンの1水和物もしくは塩、フェニルヒドラジン、メチルヒドラジン、エチルヒドラジン、n-プロピルヒドラジン、n-ブチルヒドラジン、エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-ジヒドラジン、カルボヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、ギ酸ヒドラジド、酢酸ヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、n-酪酸ヒドラジド、イソ酪酸ヒドラジド、n-吉草酸ヒドラジド、イソ吉草酸ヒドラジド、ピバリン酸ヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グル

10

20

タル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、炭酸ヒドラジンおよびN-アミノポリアクリルアミドからなる群から選択される請求項1記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

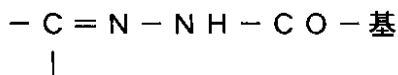
【請求項3】

ヒドラジン系化合物がアジピン酸ジヒドラジド、カルボヒドラジドまたはN-アミノポリアクリルアミドであり、カルボニル化合物がアセトンまたはメチルエチルケトンであり、アミン系化合物がモノイソプロパノールアミン、モノエタノールアミンまたはγ-アミノ酪酸である請求項1記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

【請求項4】

(A) ジアセトンアクリルアミド単位を0.1～15モル%含有するジアセトンアクリルアミド共重合変性ポリビニルアルコール、(E) ヒドラジン系化合物とアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、アセトフェノン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドからなる群から選択されるカルボニル化合物をあらかじめ反応させて得られる分子内に

【化1】



を有するヒドラジド誘導体、および(D) 第一級アルカノールアミン、第二級アルカノールアミン、第三級アルカノールアミン、第一級アルキルアミン、第二級アルキルアミン、第三級アルキルアミン、アミノカルボン酸、アンモニアおよびアミノエチル化アクリルポリマーから選択されるアミン系化合物を配合してなることを特徴とするポリビニルアルコール系樹脂組成物。

【請求項5】

ヒドラジド誘導体が、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾン、カルボヒドラジドジアセトンゾン、グルタル酸ジヒドラジドジアセトンゾン、N-アミノポリアクリルアミドポリアセトンゾン、アジピン酸ジヒドラジドジメチルエチルケトンゾンおよびアジピン酸ジヒドラジドジエチルケトンゾンからなる群から選択される請求項4記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

【請求項6】

ヒドラジド誘導体がアジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾンまたはアジピン酸ジヒドラジドジメチルエチルケトンゾンであり、アミン系化合物がモノイソプロパノールアミン、モノエタノールアミンまたはγ-アミノ酪酸である請求項4記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

【請求項7】

請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物の水溶液を主成分とすることを特徴とする紙用コート剤。

【請求項8】

請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物を含有することを特徴とする水性エマルジョン組成物。

【請求項9】

請求項4～6のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物の水溶液を主成分とすることを特徴とする紙用コート剤。

【請求項10】

請求項4～6のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物を含有することを特徴とする水性エマルジョン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、作業性と耐水性に優れたポリビニルアルコール系樹脂組成物、それを主成分とする紙用コート剤および前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物を含有する水性エマルジョン組成物に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

従来から、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）系樹脂は、造膜性に優れ、皮膜強度が高く、また接着強度に優れていることから、紙用コート剤、各種バインダー、接着剤、乳化分散剤、繊維糊剤、表面処理剤、フィルム等に広く使用されている。しかし、PVA系樹脂は水溶性であるため、その水溶液およびPVAを乳化分散剤とするエマル

10

【0003】

例えば、PVAおよび水性エマルジョン組成物にグリオキザール等のジアルデヒド類、金属塩類などの架橋剤を添加し、耐水化する方法等が知られているが、これらの方法で十分な耐水性を得るためには、高温での処理や、酸触媒を用いた強酸条件下での処理が必要であり、使用できる用途が限定される。また、PVA水溶液およびエマルジョンに架橋剤を添加した系は粘度安定性が悪く、添加後短時間でゲル化してしまう等、作業性の点に問題を有している。更に、PVAおよびエマルジョン組成物に尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂等を添加する耐水化方法なども知られているが、これ

20

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

一方、これらの問題点を解決する方法として、アセトアセチル基を有するPVAにヒドラジン化合物を反応させる耐水化方法（特公平1-60192号公報）およびジアセトン基を有するPVAにヒドラジン類を反応させる耐水化方法（特開平8-151412号公報）が提案されており、これらの耐水化方法は、加熱や強酸添加などの特別な処理を必要とせず、ホルムアルデヒドなどの有害物質の発生なども見られない。しかしながら、この系に架橋剤を添加した場合、架橋反応が急速に起こるため、溶液状態での可使時間が短い

30

【0005】

また、特開平9-67466号公報には、ヒドラジド化合物にケトン類を反応させたヒドラジド誘導体をPVA系樹脂の架橋剤として使用するポットライフの長い硬化性樹脂組成物が提案されているが、この方法でも1時間以内に水溶液のゲル化が起り、作業性の改良効果は小さかった。

【0006】

さらに、本発明者らはジアセトンアクリルアミド共重合変性PVAにヒドラジン系化合物を反応させる際、有機アミン系化合物を共存させて、耐水化効果を損なわず、ポットライフを延長したPVA系樹脂組成物、エマルジョン組成物を提案しており（特願平8-266577、特願平8-304158）、特開平9-67466号公報の方法に比べ、大幅にポットライフは延長されているものの、一部の用途ではポットライフが十分とは言えず、さらに延長する方法が切望されている。

40

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、このような従来技術の欠点を解決し、常温で乾燥しても、優れた耐水性を発揮し、その水溶液に架橋剤が共存しても、ポットライフが十分に長く、作業性に優れたPVA系樹脂組成物、それを主成分とする紙用コート剤および前記PVA系樹脂組成物を含有する水性エマルジョン組成物を提供することを目的としたもので、（A）ジアセトンアクリルアミド単位を0.1～15モル%含有するジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA

50

A、(B)ヒドラジン系化合物、(C)カルボニル化合物および(D)アミン系化合物を配合してなることを特徴とするPVA系樹脂組成物(なお、(B)ヒドラジン系化合物と(C)カルボニル化合物は、これらをあらかじめ反応させて得られる分子内に $=C=N-NH-CO-$ 基を有するヒドラジド誘導体であってもよい)、これを主成分とする紙用コート剤および前記PVA系樹脂組成物を含有する水性エマルジョン組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明のPVA系樹脂組成物は、(A)ジアセトンアクリルアミド単位を0.1～15モル%含有するジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA、(B)ヒドラジン系化合物、(C)カルボニル化合物および(D)アミン系化合物からなるものであり、上記(B)ヒドラジン系化合物と(C)カルボニル化合物は、ヒドラジン系化合物とカルボニル化合物をあらかじめ反応させて得られる(E)分子内に $=C=N-NH-CO-$ 基を有するヒドラジド誘導体であってもよい。

【0010】

本発明で使用されるジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)は、脂肪酸ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドとを共重合して得た重合体を鹼化するなどの公知の方法により製造することができる。

【0011】

上記の共重合に使用する脂肪酸ビニルエステルとして、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられ、中でも酢酸ビニルが工業的に好ましい。

【0012】

上記の脂肪酸ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドとの共重合方法は、従来から公知の塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの各種の方法が採用でき、中でもメタノールを溶剤として用いる溶液重合が工業的に好ましい。

脂肪酸ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドとを共重合して得た重合体の鹼化方法は、従来から公知のアルカリ鹼化および酸鹼化を適用することができ、中でも重合体のメタノール溶液またはメタノールと水、酢酸メチル、ベンゼン等の混合溶液に水酸化アルカリを添加して加水分解する方法が工業的に好ましい。

【0013】

本発明で使用されるジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)は、本発明の効果を阻害しない範囲で、脂肪酸ビニルエステルまたはジアセトンアクリルアミドと共重合可能な、例えば、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸およびそのエステル・塩・無水物・アミド・ニトリル類、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等の不飽和二塩基酸モノアルキルエステル類、炭素数2～30の α -オレフィン類、アルキルビニルエーテル類、ビニルピロリドン類とともに共重合したものであっても良い。この他、得られたジアセトンアクリルアミド共重合変性PVAを本発明の効果を阻害しない範囲でアセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、アセトアセチル化などの反応によって後変性したものであっても良い。

【0014】

本発明で使用されるジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)のジアセトンアクリルアミド単位の含有量は0.1～15モル%の範囲であり、好ましくは0.5～10モル%である。ジアセトンアクリルアミド単位の含有量が0.1モル%未満であると、耐水化の目的を達成することができない。また、含有量が15モル%を超えると、耐水化効果が飽和状態になるのみでなく、水溶性が低下し作業性に問題を生じる。

【0015】

また、本発明で使用されるジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)の重合度、

鹼化度は特に制限されないが、20℃における4%水溶液粘度が3 mPa・s以上、鹼化度85モル%以上が好ましい。

【0016】

本発明で使用されるヒドラジン化合物（B）としては、各種のものが使用され、例えばヒドラジン、ヒドラジンヒドラート、ヒドラジンの1水和物もしくは塩、フェニルヒドラジン、メチルヒドラジン、エチルヒドラジン、n-プロピルヒドラジン、n-ブチルヒドラジン、エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-ジヒドラジンなどの芳香族もしくは脂肪族ヒドラジンおよびその塩、カルボヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、ギ酸ヒドラジド、酢酸ヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、n-酪酸ヒドラジド、イソ酪酸ヒドラジド、n-吉草酸ヒドラジド、イソ吉草酸ヒドラジド、ピバリン酸ヒドラジドなどのモノカルボン酸ヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのジカルボン酸ジヒドラジド、炭酸ヒドラジンおよびN-アミノポリアクリルアミドなどのヒドラジノ基を有する高分子化合物などが挙げられる。これらのヒドラジン化合物は、単独または2種以上を併用して使用してもよい。

10

【0017】

また、本発明で使用されるヒドラジン化合物（B）の添加量は、種々の量とすることができるが、PVA系樹脂100重量部に対して、0.05～20重量部が好ましく、より好ましくは0.5～15重量部である。ヒドラジン化合物の添加量が0.05重量部未満の場合には、耐水化効果が低く、また20重量部を超える場合には耐水化効果が飽和になるばかりでなく、未反応のヒドラジン化合物が水中に溶出する恐れがある。

20

【0018】

本発明で使用されるカルボニル化合物（C）としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン等のケトン化合物およびホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド化合物などが挙げられるが、これに限られるわけではない。

【0019】

また、本発明で使用されるカルボニル化合物（C）の添加量は、種々の量とすることができるが、PVA系樹脂100重量部に対して、0.05～50重量部が好ましく、より好ましくは0.5～30重量部である。カルボニル化合物の添加量が0.05重量部未満の場合には、ポットライフ延長効果が低く、また50重量部を超える場合には効果が飽和になり、コスト面で不利になる。

30

【0020】

なお、本発明で使用されるヒドラジン化合物（B）とカルボニル化合物（C）とは、あらかじめ、両者を無溶媒下又は溶媒中で反応させることにより得られる分子内に=C=N-NH-CO-基を有するヒドラジド誘導体（E）として添加してもよい。

【0021】

本発明で使用されるヒドラジド誘導体の製造方法は公知の方法でよく、ヒドラジド化合物とケトン化合物およびアルデヒド化合物から選ばれる少なくとも1種を任意の割合で配合し、反応させることにより得られるが、通常、ヒドラジド化合物1モルに対してケトン化合物および／またはアルデヒド化合物を1.5～100モル、好ましくは2～20モル使用すればよい。また、溶媒を使用する場合、その使用量は特に制限されない。

40

【0022】

上記反応を溶媒中で行う場合、溶媒としては反応に不活性なものであればよく、例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、塩化メチレン、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル等を挙げることができる。

【0023】

ヒドラジド化合物とケトン化合物およびアルデヒド化合物から選ばれる少なくとも1種と

50

の反応は、必要に応じて攪拌しながら、通常10～150℃、好ましくは20～80℃で行われ、必要に応じて還流下で0.1～2時間程度で終了する。

【0024】

このようにして得られるヒドラジド誘導体(E)を含む反応混合物は、そのまま使用することもできるが、公知の方法に従って、単離精製して用いることもできる。

【0025】

上記のヒドラジド誘導体(E)の具体例としては、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾン、カルボヒドラジドジアセトンゾン、グルタル酸ジヒドラジドジアセトンゾン、N-アミノポリアクリルアミドポリアセトンゾン、アジピン酸ジヒドラジドジメチルエチルケトンゾン、アジピン酸ジヒドラジドジエチルケトンゾン、アジピン酸ヒドラジドジイソブチルケトンゾン等が挙げられるが、これらに限られるわけではない。

10

【0026】

本発明で使用されるヒドラジド誘導体(E)の添加量は、種々の量とすることができるが、PVA系樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、より好ましくは0.5～15重量部である。ヒドラジド誘導体の添加量が0.1重量部未満の場合には、耐水化効果が低く、また20重量部を超える場合には耐水化効果が飽和になるばかりでなく、未反応のヒドラジド誘導体が水中に溶出する恐れがある。

【0027】

本発明で使用されるアミン系化合物(D)としては、種々のものを使用することができるが、例えば、モノエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-エチレンジアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、トリス(ヒドロキシエチル)-アミノメタン等の第一級アルカノールアミン、ジエタノールアミン、メチルエタノールアミン、ブチルメタノールアミン、N-アセチルエタノールアミン、ジイソプロピルアミン等の第二級アルカノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の第三級アルカノールアミン、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、アリルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の第一級アルキルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン等の第二級アルキルアミン、トリメチルアミン等の第三級アルキルアミン、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、チロシンなどのアミノ酸、アミノ安息香酸、アミノカプロン酸、アミノ酪酸、アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸およびアンモニア、アミノエチル化アクリルポリマーなどが挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

30

【0028】

本発明で使用されるアミン系化合物(C)の添加量は、種々の量とすることができ、使用目的に応じて選択することができるが、ポットライフの延長効果の点から、架橋剤として用いるヒドラジン系化合物(B)または／およびヒドラジド誘導体(E)に対して等モル以上が好ましい。

40

【0029】

本発明のPVA系樹脂組成物は通常、水に溶解して水溶液として使用した後、最終的に乾燥され、耐水化される。該水溶液は、通常、PVA系樹脂(A)の水溶液にヒドラジン系化合物(B)、カルボニル化合物(C)および／またはヒドラジド誘導体(E)、アミン系化合物(D)をそのままの形態でまたはその水溶液として添加、混合して作製されるが、その際、(B)または(E)を添加する前に(C)および(D)を添加する方がポットライフの延長効果が大きく、好ましいが、これらの方法に限られるわけではない。

【0030】

50

本発明のPVA系樹脂組成物は、紙用コート剤として使用することができるが、この際は、通常、本発明のPVA系樹脂組成物の水溶液を作製し、これを主成分として紙用コート剤とする。これはエアナイフコーター、ロールブレードコーター、ドクターブレードコーターなどを使用する通常の方法を用いて、一般上質紙のほか、撥水紙、感熱紙、感圧紙、転写紙、防錆紙、剥離紙、着色紙、艶紙、アート紙、コート紙、板紙、段ボール紙等に塗工した後、乾燥して使用される。

水溶液の濃度、塗工量は使用目的に応じて任意にすることができるが、通常、濃度は0.5～40%であり、塗工量は0.1～50 g/m²であるが、これに限られるわけではない。

【0031】

また、本発明のPVA系樹脂組成物を含有する水性エマルジョン組成物とは、ジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)、ヒドラジン化合物(B)、カルボニル化合物(C)、アミン系化合物(D)、エチレン性不飽和単量体の重合体(F)および水(G)またはジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)、ヒドラジド誘導体(E)、アミン系化合物(D)、エチレン性不飽和単量体の重合体(F)および水(G)を主成分とするものであり、その一例としては、ジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)を分散剤としてエチレン性不飽和単量体の重合体を分散質とする水性エマルジョンに、ヒドラジン化合物(B)、カルボニル化合物(C)およびアミン系化合物(D)またはヒドラジド誘導体(E)およびアミン系化合物(D)を配合してなる水性エマルジョン組成物などが挙げられる。

【0032】

この水性エマルジョン組成物を製造する方法としては、ジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)の水溶液を分散剤に用いて、重合開始剤の存在下に1種以上のエチレン性不飽和単量体を一時または連続的に添加して、乳化重合する方法、また、エチレン性不飽和単量体を該PVA系樹脂の水溶液を用いて乳化した混合液を、連続的に重合反応系に添加する方法およびジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)および/またはそれ以外のPVA系樹脂および/または他の界面活性剤を分散剤に用いて重合した水性エマルジョンにジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)を添加する方法などにより得られた水性エマルジョンにヒドラジン化合物(B)、カルボニル化合物(C)およびアミン系化合物(D)またはヒドラジド誘導体(E)およびアミン系化合物(D)をそのままの形態でまたはその水溶液として添加して、各種の形状に成形する方法などが挙げられる。その際、(B)または(E)を添加する前に(C)および(D)を添加するほうがポットライフの延長効果が大きく、好ましいが、これらの方法に限られるわけではない。

【0033】

また、水性エマルジョン組成物におけるジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)、ヒドラジン化合物(B)、カルボニル化合物(C)、アミン系化合物(D)およびヒドラジド誘導体(E)の使用量は、使用目的に応じて決められるが、好ましくは、水性エマルジョン組成物100重量部におけるPVA系樹脂組成物の使用量は1～20重量部、ヒドラジン化合物0.05～10重量部、カルボニル化合物0.1～20重量部、アミン系化合物0.05～10重量部、ヒドラジド誘導体0.05～10重量部である。なお、ジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA(A)のみの使用量は、0.1～20重量部であることが望ましい。

【0034】

本発明の水性エマルジョン組成物の分散質の重合体の原料となるエチレン性不飽和単量体の例としては、エチレン、プロピレン、イソプレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、

10

20

30

40

50

メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの 4 級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系単量体、その他 N-ビニルピロリドン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体などが挙げられる。また、分子内にカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体を使用および前記単量体と併用すると、水性エマルジョン組成物の耐水化効果が高く好ましい。分子内にカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体の例としては、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンアクリレート、ジアセトンメタクリレート、アセト酢酸アリル、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトンが挙げられ、これらのエチレン性不飽和単量体の 1 種以上を用いることができる。添加量は使用目的に応じて決めることができる。

10

【0035】

本発明の PVA 系樹脂組成物および水性エマルジョン組成物には、必要に応じて本発明以外の PVA や澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸誘導体、ゼラチン等の他の天然高分子、合成高分子、クレー、カオリン、タルク、シリカ、炭酸カルシウム等の無機充填剤、グリセリン、ソルビトール、ジブチルフタレート等の可塑剤、界面活性剤、消泡剤、キレート剤および pH 調整剤として塩酸、硫酸などの各種酸性物質、水酸化ナトリウムなどの各種塩基性物質等を本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0036】

20

本発明の PVA 系樹脂組成物および水性エマルジョン組成物は、その溶液状態では該 PVA 系樹脂中のジアセトンアクリルアミド基に対してヒドラジド誘導体のヒドラジド基がブロックされているため、反応が抑制されており、その乾燥過程で、カルボニル基の交換反応が起こるが、アミン系化合物が何らかの形でこの反応を抑制することにより、ポットライフの延長効果があるものと考えられる。また、ジアセトンアクリルアミド基とヒドラジド基との反応において、最終的にはカルボニル化合物やアミン系化合物は関与しないため、耐水化効果は損なわれないと考えられる。

【0037】

本発明の PVA 系樹脂組成物は、紙用コート剤、各種バインダー、接着剤、乳化分散剤、繊維糊剤、表面処理剤、塗料、フィルム等の高度の耐水性を要求される用途に有用であり、特に熱処理をすることのできない感熱紙のコート剤、エマルジョンなどとして有用である。また、本発明の水性エマルジョン組成物は、接着剤、粘着剤、塗料、繊維加工剤、紙加工剤、セメント混和剤、土壌改良剤、化粧品などに有用であるが、これに制限されるものではない。

30

【0038】

【実施例】

次に、本発明の実施例によって具体的に説明する。得られた PVA 系樹脂組成物および水性エマルジョン組成物の性能は以下の試験により評価した。

【0039】

(1) 紙用コート剤

40

1. フィルムの耐水性試験

PVA 系樹脂組成物の水溶液をポリエチレンテレフタレート製のシート上に流延して 20℃、65% RH 中で 4 日間乾燥し、厚み 100 μ のキャストフィルムを作製し、以下のよう熱水不溶分率を測定した。

試料（乾燥重量 W_1 ）を 95℃ の熱水に 1 時間浸漬して可溶成分を溶解させ、不溶残留物を 105℃ で乾燥し、その重量 W_2 を測定して下記の式（1）により算出した。

$$\text{熱水不溶分率 (\%)} = (W_2 / W_1) \times 100 \quad (1)$$

【0040】

2. 塗工紙の耐水性試験

PVA 系樹脂組成物の 5% 水溶液を 50 g / m² の上質紙に乾燥後の塗工量が 1 g / m²

50

になるようにワイヤーバーを用いて塗工し、乾燥ドラムを使用して 50℃で乾燥して塗工紙を得た。上記塗工紙を 20℃の水中に一昼夜浸漬した後、指でこすって塗工物が溶出する程度を 2 段階にて判定する耐水性の試験を行った。

○：粘つきがない

×：粘つきがあるか、塗工物が溶出している

【0041】

3. 水溶液の安定性試験

PVA系樹脂組成物の水溶液を 30℃で放置し、ゲル化するまでの時間を測定した。

【0042】

4. 総合評価

10

上記の試験結果に基づいて以下の基準で評価を行った。

○：水溶液がゲル化するまでの時間が 1 ヶ月以上で、耐水性が実用レベルに達している。

×：水溶液がゲル化するまでの時間が 1 ヶ月未満であるか、耐水性が実用レベルに達していない。

【0043】

(2) 水性エマルジョン組成物

1. 耐水性（水滴試験）

水性エマルジョン組成物を乾燥して得られる皮膜に 20℃、湿度 65%の条件下で、純水を一滴落とし、30分放置し、再乳化して皮膜が白化しているかどうか、以下の基準で評価した。

20

○：まったく白化は見られない。

×：再乳化による白化が起こる。

【0044】

2. 接着強度

25mm×30mm×10mmの2片のカバ材を以下の接着条件で貼りあわせ、養生後、JIS K-6804の圧縮剪断強さ試験法に基づき、常態での接着強度および 30℃の水中に 3 時間浸漬を行った後の耐水接着強度を測定し、下記の式（2）で常態接着強度に対する浸漬後の接着強度保持率を算出した。

（接着条件）

温度：20±1℃ 圧縮時間：24時間

30

養生：7日間 圧縮圧力：0.5～0.7MPa

塗布量：200g/m²

浸漬後の接着強度保持率（%）＝（耐水接着強度／常態接着強度）×100 （2）

【0045】

3. 水性エマルジョン組成物の安定性（ポットライフ）試験

水性エマルジョン組成物を 30℃で放置し、ゲル化するまでの時間を測定した。

【0046】

4. 上記の試験結果に基づいて以下の基準で評価を行った。

○：水性エマルジョン組成物の耐水性、接着強度、安定性が共に実用レベルに達している

40

×：水性エマルジョン組成物の耐水性、接着強度、安定性のいずれかが実用レベルに達していない。

【0047】

変性PVAの合成例

合成例 1

攪拌機、温度計、および滴下ロート還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル 694重量部、ジアセトンアクリルアミド 10重量部、およびメタノール 178重量部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温を 60℃まで昇温した。この系に 2, 2-アゾビスイソブチリロニトリル 1重量部をメタノール 50重量部に溶解した溶液を添加し、重合

50

を開始した。重合開始後、5時間かけて、ジアセトンアクリルアミド25重量部をメタノール43重量部に溶解した溶液を一定速度で滴下し、6時間後に重合禁止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し、重合を停止した。重合収率は78%であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら残存する酢酸ビニルを留出し、ジアセトンアクリルアミド共重合成分を含有する酢酸ビニル系重合体の50%メタノール水溶液を得た。この混合物500重量部にメタノール50重量部と水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液10重量部とを加えてよく混合し、40℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥して、ジアセトンアクリルアミド共重合変性PVAを得た。また、元素分析測定により、この樹脂中のジアセトンアクリルアミド単位の含有率は5.0モル%であることが判明した。この樹脂の20℃における4%水溶液粘度は26.8mPa・s、鹼化度は98.4モル%であった。なお、この粘度はB型粘度計を用いて60rpmの回転速度で測定した。

【0048】

合成例2～5

仕込み組成を変えることにより、合成例1と同様にして表1のようなジアセトンアクリルアミド共重合変性PVAを得た。

【0049】

【表1】

	仕込み組成 (重量部)			ポリビニルアルコール系樹脂		
	酢酸ビニル	メタノール	ジアセトンアクリルアミド	鹼化度 (モル%)	¹⁾ 粘度 (mPa・s)	変性度 (モル%)
合成例1	694	271	35	98.4	26.8	5.0
合成例2	663	327	10	96.2	10.2	1.0
合成例3	684	269	47	98.1	25.4	8.0
合成例4	702	296	2	98.5	25.3	0.05
合成例5	605	297	98	98.4	24.3	18.0

¹⁾ 4%水溶液の20℃での粘度を測定 (B型粘度計、60rpm)

【0050】

実施例1

合成例1で得られたジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA系樹脂100重量部を900重量部の水に溶解した水溶液にアセトン2重量部、モノイソプロパノールアミン1重量部を添加し攪拌した後、アジピン酸ジヒドラジド1重量部を添加し、よく攪拌し、混合水溶液を作製した。

この水溶液を30℃で放置したところ、87日後にゲル化した。また、前述のようにして得られたキャストフィルムの熱水不溶分率を調べたところ、95.9%であり、塗工紙の耐水性も良好であった。結果を表4に示す。

【0051】

実施例 2 ～ 9

使用するジアセトンアクリルアミド共重合変性PVA (A)、ヒドラジン化合物 (B) およびカルボニル化合物 (C) またはヒドラジド誘導体 (E)、アミン系化合物 (D) を表 2 に示すように変えた以外は実施例 1 と同様にして水溶液を作製し、水溶液の安定性、キャストフィルム、塗工紙の耐水性試験を行った。結果を表 4 に示す。

【0052】

【表 2】

	変性PVA (A)			ヒドラジン化合物 (B)		カルボニル化合物 (C)		ヒドラジド誘導体 (E)		アミン系化合物 (D)	
	鹼化度 (%)	粘度 (mPa・s)	変性度 (%)	¹⁾ 種類	添加量 (重量部 PVA100 重量部)	²⁾ 種類	添加量 (重量部 PVA100 重量部)	³⁾ 種類	添加量 (重量部 PVA100 重量部)	⁴⁾ 種類	添加量 (重量部 PVA100 重量部)
実施例 1	98.4	26.8	5.0	ADH	5.0	AC	5.0	—	—	IPA	5.0
実施例 2	98.4	26.8	5.0	CH	5.0	AC	5.0	—	—	IPA	5.0
実施例 3	96.2	10.2	1.0	ADH	5.0	MEK	5.0	—	—	IPA	5.0
実施例 4	98.1	25.4	8.0	APA	5.0	AC	5.0	—	—	MEA	5.0
実施例 5	98.1	25.4	8.0	—	—	—	—	ADHA	5.0	IPA	2.0
実施例 6	98.4	26.8	5.0	—	—	—	—	ADHMEK	5.0	MEA	5.0
実施例 7	98.4	26.8	5.0	—	—	—	—	CHA	5.0	IPA	5.0
実施例 8	96.2	10.2	1.0	—	—	—	—	ADHA	5.0	γAB	5.0
実施例 9	96.2	10.2	1.0	—	—	AC	5.0	ADHMEK	5.0	MEA	5.0
実施例 10	98.4	26.8	5.0	—	—	AC	5.0	ADHA	5.0	IPA	5.0
比較例 1	98.4	27.6	0.0	—	—	AC	5.0	ADHA	5.0	IPA	5.0
比較例 2	98.4	26.8	5.0	—	—	AC	5.0	—	—	IPA	0.0
比較例 3	98.4	26.8	5.0	ADH	5.0	—	0.0	—	—	IPA	5.0
比較例 4	98.4	26.8	5.0	ADH	5.0	AC	5.0	—	—	—	0.0
比較例 5	98.4	26.8	5.0	—	—	—	0.0	ADHA	5.0	—	0.0
比較例 6	98.5	25.3	0.05	—	—	—	5.0	ADHA	5.0	AC	5.0
比較例 7	98.4	24.3	18.0	—	—	—	5.0	ADHA	5.0	AC	5.0

¹⁾ ヒドラジン化合物 (B) またはヒドラジド誘導体 (E) の種類
ADH: アジピン酸ジヒドラジド CH: カルボヒドラジド
APA: N-アミノポリアクリルアミド

²⁾ カルボニル化合物の種類
AC: アセトン MEK: メチルエチルケトン

³⁾ ヒドラジド誘導体の種類
ADHA: アジピン酸ジヒドラジドジアセトンゾン
ADHMEK: アジピン酸ジヒドラジドジメチルエチルケトンゾン

⁴⁾ アミン系化合物の種類
IPA: モノイソプロパノールアミン
MEA: モノエタノールアミン
γAB: γ-アミノ酪酸

【0053】

実施例 10

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えたガラス製重合容器に、イオン交換

水 500 重量部、合成例 1 で得られたジアセトンアクリルアミド共重合変性 PVA 系樹脂（20℃における 4% 水溶液粘度 26.8 mPa・s、鹼化度 98.4 モル%、変性度 5.0 モル%）39 重量部を仕込み、95℃で完全に溶解した。これを 70℃まで冷却し、過硫酸アンモニウム 0.5 重量部を添加し、窒素雰囲気下で攪拌しながら、酢酸ビニル 460 重量部を 2 時間かけて連続的に添加した後、80℃に昇温し、さらに 2 時間熟成反応を行い、乳化重合を完結させ、酢酸ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0054】

このエマルジョン 100 重量部にアセトン 1 重量部、モノイソプロパノールアミン 0.5 重量部を添加し攪拌した後、アジピン酸ジヒドラジド 0.5 重量部を添加し、よく攪拌し、水性エマルジョン組成物を作製した。

10

この水性エマルジョン組成物の安定性試験、耐水性試験および接着強度の測定試験を行った。結果を表 5 に示す。

この水性エマルジョン組成物の 30℃でのゲル化時間は 56 日間であった。また、水滴試験では再乳化による白化は起こらず、耐水接着強度は 1,230gf/cm²、浸漬後の接着強度保持率も 73% と良好な耐水性を示した。

【0055】

実施例 11～18

使用するジアセトンアクリルアミド共重合変性 PVA（A）、ヒドラジン化合物（B）およびカルボニル化合物（C）またはヒドラジド誘導体（E）、アミン系化合物（D）を表 3 に示すように変えた以外は実施例 1 と同様にして水性エマルジョン組成物を作製し、水性エマルジョン組成物の経時変化を観察し、皮膜の水滴試験、耐水接着強度の測定を行った。結果を表 5 に示す。

20

【0056】

【表 3】

	変性PVA (A)			ヒドラジン化合物 (B)		カルボニル化合物 (C)		ヒドラジド誘導体 (E)		アミン系化合物 (D)	
	鹼化度 (mol%)	粘 度 (mPa・s)	変性度 (mol%)	¹⁾ 種類	添加量 (重量部/Em100重量部)	²⁾ 種類	添加量 (重量部/Em100重量部)	³⁾ 種類	添加量 (重量部/Em100重量部)	⁴⁾ 種類	添加量 (重量部/Em100重量部)
実施例1	98.4	26.8	5.0	ADH	0.5	AC	1.0	—	—	IPA	0.5
実施例2	98.4	26.8	5.0	CH	0.5	AC	1.0	—	—	IPA	0.5
実施例3	96.2	10.2	1.0	ADH	0.5	MEK	1.0	—	—	IPA	0.5
実施例4	98.1	25.4	8.0	APA	1.0	AC	1.0	—	—	MEA	0.5
実施例5	98.1	25.4	8.0	—	—	—	—	ADHA	1.0	IPA	0.5
実施例6	98.4	26.8	5.0	—	—	—	—	ADHMEK	1.0	MEA	0.5
実施例7	98.4	26.8	5.0	—	—	—	—	CHA	0.5	IPA	0.5
実施例8	98.4	27.6	0.0	—	—	AC	1.0	ADHA	0.5	IPA	0.5
比較例8	98.4	26.8	5.0	ADH	0.5	AC	1.0	—	—	—	—
比較例9	98.4	26.8	5.0	ADHA	0.5	—	—	—	—	—	—
比較例10	98.5	25.3	0.05	—	—	AC	1.0	ADHA	0.5	IPA	0.5
比較例11	98.4	24.3	18.0	—	—	AC	1.0	ADHA	0.5	IPA	0.5
比較例12	98.4	26.8	5.0	—	—	—	—	ADHA	5.0	—	—
比較例13	98.5	25.3	0.05	—	—	—	—	ADHA	5.0	IPA	0.5
比較例14	98.4	24.3	18.0	—	—	—	—	ADHA	5.0	IPA	0.5

¹⁾ ヒドラジン化合物 (B) またはヒドラジド誘導体 (E) の種類

ADH: アジピン酸ジヒドラジド

CH: カルボヒドラジド

APA: N-アミノポリアクリルアミド

ADHA: アジピン酸ジヒドラジドジアセトンベン

ADHMEK: アジピン酸ジヒドラジドジメチルエチルケトンベン

²⁾ カルボニル化合物の種類

AC: アセトン

MEK: メチルエチルケトン

³⁾ アミン系化合物の種類

IPA: モノイソプロパノールアミン

MEA: モノエタノールアミン

γAB: γ-アミノ酪酸

【0057】

比較例 1

合成例 1 で得られたジアセトンアクリルアミド共重合変性 PVA に変えて、鹼化度 98.4 モル %、20℃における 4% 水溶液粘度が 27.6 mPa・s である未変性 PVA を使用した以外は実施例 1 と同様にして水溶液を作製した。

この水溶液を 20℃でゲル化は起こらなかったが、キャストフィルムは熱水にすべて溶解し、耐水性は非常に低かった。結果を表 4 に示す。

【0058】

【表 4】

10

20

30

40

	水溶液の安定性	キャストフィルムの耐水性	塗工紙の耐水性	総合評価
	ゲル化時間	熱水不溶分率 (%)	○、×	
実施例 1	76日	96.1	○	○
実施例 2	69日	96.7	○	○
実施例 3	90日以上	92.1	○	○
実施例 4	49日	97.5	○	○
実施例 5	46日	98.5	○	○
実施例 6	85日	96.5	○	○
実施例 7	64日	96.3	○	○
実施例 8	90日以上	91.5	○	○
実施例 9	90日以上	91.8	○	○
実施例 10	90日以上	92.0	○	○
比較例 1	ゲル化せず	0.0	×	×
比較例 2	ゲル化せず	0.0	×	×
比較例 3	23日	95.6	○	×
比較例 4	3日	93.7	○	×
比較例 5	4日	94.5	○	×
比較例 6	90日以上	20.4	○	×
比較例 7	ポリマーが水に溶解せず、試験不能			×

【0059】

比較例 2～8

使用するPVA系樹脂(A)、ヒドラジン化合物(B)およびカルボニル化合物(C)またはヒドラジド誘導体(E)、アミン系化合物(D)を表2に示すように変えた以外は実施例1と同様にして水溶液を作製し、水溶液の安定性、キャストフィルムの耐水性試験を行った。結果を表4に示す。

【0060】

比較例 9～15

使用するPVA系樹脂(A)、ヒドラジン化合物(B)およびカルボニル化合物(C)またはヒドラジド誘導体(E)、アミン系化合物(D)を表3に示すように変えた以外は実施例8と同様にして水性エマルジョン組成物を作製し、水性エマルジョン組成物の経時変化を観察し、皮膜の水滴試験および耐水接着強度を測定した。結果を表5に示す。

【0061】

【表5】

10

20

30

40

	ゲル化時間	エマルジョン 皮膜の耐水性	耐水接着強度 (kgf/cm ²)	浸漬後の接着 強度保持率 (%)	総合評価
実施例10	49日	○	1,260	75	○
実施例11	46日	○	1,210	71	○
実施例12	75日	○	1,020	62	○
実施例13	38日	○	1,370	84	○
実施例14	41日	○	1,250	79	○
実施例15	44日	○	1,190	72	○
実施例16	52日	○	1,130	65	○
実施例17	65日	○	1,200	73	○
比較例8	ゲル化せず	×	105	17	×
比較例9	ゲル化せず	×	35	3	×
比較例10	23日	○	1,210	70	×
比較例11	2日	○	1,170	68	×
比較例12	1日	○	1,100	64	×
比較例13	ゲル化せず	×	290	25	×
比較例14	PVA系樹脂が水に溶解せず、エマルジョンの作製不能				×

10

20

30

【0062】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明のPVA系樹脂組成物は、水溶液およびエマルジョン混合液の状態では架橋剤が共存する場合でも、保存安定性、作業性が優れ、かつそれを比較的低温で乾燥しても、十分な耐水効果を得ることができる。

本発明のPVA系樹脂組成物は紙用コート剤として有用であり、特に熱処理が行えない感熱紙のコート剤として有用である。また、耐水性を必要とするフィルム、成型物等のバインダー、顔料やエマルジョンの乳化・分散剤、紙・木工・織物等の接着剤、表面処理剤としても有用である。

また、本発明のPVA系樹脂組成物を含有する水性エマルジョン組成物は接着剤、粘着剤、塗料、化粧品、紙および繊維の加工剤等に有用であるが、これらの用途に限られるわけではない。

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平02-175742 (JP, A)
特開平09-067466 (JP, A)
特開平08-151412 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 29/04
C08K 5/24- 5/25
D21H 19/20
C09D129/04