

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5324146号  
(P5324146)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C09J 129/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 129/04
<b>C09J 157/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 157/00
<b>C09J 133/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 133/04
<b>C09J 175/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 175/04
<b>C09J 11/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 11/04

請求項の数 11 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-180354 (P2008-180354)  
 (22) 出願日 平成20年7月10日 (2008. 7. 10)  
 (65) 公開番号 特開2010-18710 (P2010-18710A)  
 (43) 公開日 平成22年1月28日 (2010. 1. 28)  
 審査請求日 平成23年1月21日 (2011. 1. 21)

(73) 特許権者 000001085  
 株式会社クラレ  
 岡山県倉敷市酒津1621番地  
 (72) 発明者 仲前 昌人  
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社  
 クラレ内  
 (72) 発明者 真木 秀樹  
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社  
 クラレ内  
 審査官 松原 宜史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリビニルアルコール系重合体 (PVA-1) を分散剤とし、ビニルエステル系単量体単位を少なくとも70重量%以上有する重合体を分散質とする水性エマルジョン (EM-1)、および、(メタ)アクリル酸エステルを単量体単位として少なくとも70重量%以上有する重合体を分散質とする水性エマルジョン (EM-2) からなり、EM-1とEM-2の固形分重量比が (EM-1) / (EM-2) = 95 / 5 ~ 30 / 70 である水性エマルジョン (EM) に、固形分重量比 (EM) / (PVA-2) = 100 / 0 ~ 100 / 25 でポリビニルアルコール系重合体 (PVA-2) を配合し、乾燥して得た合成樹脂粉末 (A) と無機粉末 (B) からなり、(A) / (B) = 100 / 10 ~ 100 / 300 である混合粉末 (C) と多価イソシアネート化合物 (D) とからなる接着性組成物。

【請求項2】

該ポリビニルアルコール系重合体 (PVA-1) が、重合度200~2000、かつけん化度80~96モル%の無変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基を有するポリビニルアルコール系重合体、炭素数2~4の - オレフィン由来の単量体単位を10モル%以下有するポリビニルアルコール系重合体、分子内に1, 2-グリコール結合を1.7モル%以上有するポリビニルアルコール系重合体又は末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体である請求項1記載の接着性組成物。

【請求項3】

該ポリビニルアルコール系重合体 (PVA-2) が、重合度200~2000、かつけん

化度 80 ~ 96 モル%の無変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基を有するポリビニルアルコール系重合体、炭素数 2 ~ 4 の - オレフィン由来の単量体単位を 10 モル%以下有するポリビニルアルコール系重合体又は分子内に 1, 2 - グリコール結合を 1.7 モル%以上有するポリビニルアルコール系重合体である 請求項 1 又は 2 記載の接着性組成物。

【請求項 4】

該水性エマルジョン (EM - 1) が、一級水酸基を有する単量体を含む単量体を乳化重合して得られるエマルジョンである 請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の接着性組成物。

【請求項 5】

該水性エマルジョン (EM - 2) が、一級水酸基を有する単量体を含む単量体を乳化重合して得られるエマルジョンである 請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の接着性組成物。

10

【請求項 6】

該水性エマルジョン (EM - 2) が、ポリビニルアルコール系重合体を分散剤として乳化重合して得られるエマルジョンである 請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の接着性組成物。

【請求項 7】

該ポリビニルアルコール系重合体が、分子内に 1, 2 - グリコール結合を 1.7 モル%以上有するポリビニルアルコール系重合体又は末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体である 請求項 6 記載の接着性組成物。

【請求項 8】

合成樹脂粉末 (A) が噴霧乾燥により得られる 請求項 1 ~ 7 いずれかに記載の接着性組成物。

20

【請求項 9】

該無機粉末 (B) が炭酸カルシウムである 請求項 1 ~ 8 いずれかに記載の接着性組成物。

【請求項 10】

混合粉末 (C) を水に再分散したものに多価イソシアネート化合物 (D) を配合してなる 請求項 1 ~ 9 いずれかに記載の接着性組成物。

【請求項 11】

該接着性組成物が接着剤又はコーティング剤である 請求項 1 ~ 10 いずれかに記載の接着性組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は接着性組成物に関する。さらに詳しくは、特定の固形分重量比を満足する二種類の水性エマルジョンに、好ましくはポリビニルアルコール系重合体を配合した組成物を乾燥して得た合成樹脂粉末と無機粉末からなる混合粉末と、多価イソシアネート化合物とからなる接着性組成物に関する。本発明の接着性組成物は、ハンドリング性や貯蔵安定性に優れるとともに、高い耐水接着性、密着性を有するので接着剤やコーティング剤に好ましく使用される。

【背景技術】

【0002】

40

従来、水性高分子化合物 / イソシアネート系接着剤 (EPI システム) は、その高い耐水性を生かして接着剤、塗料 (コーティング剤) 等に幅広く使用されている。その調製方法は、ポリビニルアルコール粉末を水に加熱溶解して無機質系粉末や有機質系粉末、水性エマルジョンなどを所定の割合で添加し、混合攪拌することにより分散させた水分散性組成物を主剤として用いる方法が採られている。以下、ポリビニルアルコールを単に PVA と略記する。

【0003】

しかしながら、上記水分散性組成物を主剤として用いた接着剤は水分散体という形態であるため、冬場の極寒地における増粘や凍結・ゲル化の問題があり、輸送及び貯蔵に温度管理のための特別な工夫を必要とする。また、ドラム缶やコンテナ等の水系組成物用容器

50

の処理も、昨今の環境問題を背景とした廃棄物処理適性化の流れの中ではその回収費用等が無視できない状況にある。

【 0 0 0 4 】

したがって、輸送及び貯蔵が容易で、かつ、紙袋やフレキシブルコンテナバック等の処理が容易な容器を使用できるという点から、粉末組成物を主成分とする高性能な接着剤やコーティング剤が要望されている。これまで、このような要望に適う粉型組成物として、PVA粉末に無機質系粉末又は有機質系粉末を所定の割合で混合してなる一粉型組成物や、再乳化型粉末エマルジョンなどの粉末添加物を混合した一粉型組成物が提案されている(特許文献1)。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、この粉型組成物は、使用現場において水に再溶解(再分散)させるときに、PVA粉末の結晶性及びママコ形成性により、不完全な溶解(分散)を余儀なくされ、その未溶解(未分散)物が接着剤やコーティング剤の流動性、接着性、密着性等を阻害するという問題が指摘されている。

【 0 0 0 6 】

一方、分散剤と分散質から得た水性エマルジョンにPVA系重合体を添加して乾燥した合成樹脂粉末と無機粉末からなる混合粉末が知られており、再分散性、耐水性、再分散したときの造膜性、低温における放置安定性などに優れることが報告されている(特許文献2)。

【 0 0 0 7 】

これらの技術を踏まえ、本発明者らの一人は、PVA系重合体を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体単位を有する重合体を分散質とする水性エマルジョンを乾燥して得た合成樹脂粉末(A)と無機粉末(B)と多価イソシアネート化合物とからなり、(A)/(B)=100/50~100/250である接着性組成物が優れた接着性組成物であることを見出し、先にWO 2007/074674 A1として特許出願した。

【特許文献1】特開平11-80484号公報

【特許文献2】特開2004-131719公報

【特許文献3】WO 2007/074674 A1公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

この接着性組成物は、ハンドリング性や貯蔵安定性に優れるとともに、従来よりも高い耐水性と再分散性に優れており、高い性能を発揮する接着剤やコーティング剤として期待される。しかしながら、樹脂エマルジョン粉末において、高い耐水性や再分散性は当該分野において要望が強い物性であり、このような物性を有する接着性組成物の提供は常に要望される課題である。したがって本発明の目的は、輸送及び貯蔵が容易で、使用現場における水への再分散性が顕著に優れ、従来よりもさらに高い接着性、密着性を有し、特に材料破壊率(以下、材破率という)が高く、接着剤やコーティング剤として高い性能を発現する接着性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の固形分重量比を満足する二種類の水性エマルジョンに、好ましくはPVA系重合体を配合した組成物を乾燥して得た合成樹脂粉末と無機粉末からなる混合粉末と多価イソシアネート化合物とからなる接着性組成物により上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち本発明は、ポリビニルアルコール系重合体(PVA-1)を分散剤とし、ビニルエステル系単量体単

10

20

30

40

50

位を少なくとも70重量%以上有する重合体を分散質とする水性エマルジョン(EM-1)、および、(メタ)アクリル酸エステルを単量体単位として少なくとも70重量%以上有する重合体を分散質とする水性エマルジョン(EM-2)からなり、EM-1とEM-2の固形分重量比が(EM-1)/(EM-2)=95/5~30/70である水性エマルジョン(EM)に、固形分重量比(EM)/(PVA-2)=100/0~100/25でポリビニルアルコール系重合体(PVA-2)を配合し、乾燥して得た合成樹脂粉末(A)と無機粉末(B)からなり、(A)/(B)=100/10~100/300である混合粉末(C)と多価イソシアネート化合物(D)とからなる接着性組成物である。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、輸送及び貯蔵が容易で、使用現場における水への再分散性が顕著に優れ、高い接着性、密着性を有し、材破率が高く、接着剤やコーティング剤として高い性能を発現する接着性組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の接着性組成物は、PVA系重合体からなる分散剤とビニルエステル系単量体単位を有する重合体を分散質とする水性エマルジョンおよび、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン系単量体、ジエン系単量体から選ばれる単量体単位を有する重合体を分散質とする水性エマルジョンの二種の水性エマルジョンからなる混合エマルジョンにPVA系重合体を配合して乾燥して得た合成樹脂粉末と無機粉末とを混合し、さらに多価イソシアネート化合物を配合することによって得ることができる。先ず、混合エマルジョンを構成する一方の水性エマルジョン(EM-1)を得るために用いられる分散剤であるPVA系重合体(PVA-1)について述べる。

【0013】

水性エマルジョン(EM-1)を得るために用いられる分散剤であるPVA系重合体(PVA-1)は、ビニルエステル類単量体を主体とするビニル系単量体を従来公知の方法で重合して得たビニルエステル系重合体を常法によりけん化して得ることができる。ビニルエステル類単量体としては、ラジカル重合可能なものであればいずれのものでも使用することができ、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル等を例示することができる。なかでも、酢酸ビニルが好ましい。

【0014】

PVA系重合体(PVA-1)の粘度平均重合度(以下、重合度という)及びけん化度は、本発明の目的を阻害しない範囲であれば特に制限はなく、一般的には重合度100~8000、けん化度40~99.9モル%である。PVA系重合体(PVA-1)は本発明の目的を阻害しない範囲で各種変性をしてよい。PVA系重合体(PVA-1)としては、重合度200~2000、かつけん化度80~96モル%の無変性PVA、カルボキシル基を有するPVA系重合体、炭素数2~4の-オレフィン由来の単量体単位を10モル%以下有するPVA系重合体、分子内に1,2-グリコール結合を1.7モル%以上有するPVA系重合体又は末端にメルカプト基を有するPVA系重合体が水への再分散性及び接着性等の性能の観点から好ましく使用される。これらは通常単独で使用されるが二種以上を併用してもよい。

【0015】

PVA系重合体(PVA-1)として無変性PVAを使用する場合、重合度があまり小さいと接着性組成物を接着剤あるいはコーティング剤として使用するとき機械的強度が低下することがあり、またあまり大きいと乾燥により粉体化する場合に乾燥機への付着等の問題が発生することがあるので、重合度は200~2000が好ましい。また、けん化度が80~96モル%の範囲を外れると、水性エマルジョンの安定性や粉末組成物の水への再分散性が低下することがあるので、けん化度は80~96モル%が好ましい。重合度及びけん化度のより好ましい範囲は、重合度300~1800、かつけん化度85~95モ

10

20

30

40

50

ル%である。

【0016】

PVA系重合体(PVA-1)としてカルボキシル基を有するPVA系重合体を使用する場合、PVA系重合体は種々の方法により得ることができるが、一般的には、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメット酸、無水イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物及びそのエステルを酢酸ビニルなどのビニルエステルと従来公知の方法で共重合し、けん化して得ることができる。カルボキシル基変性量、重合度、けん化度は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限はないが、水性エマルジョンの安定性、粉体組成物の水への再分散性及び接着性等の物性の高いレベルでのバランス性を考慮すると、カルボキシル基変性量は3モル%以下、重合度は200~2000、けん化度は70~99モル%とするのが望ましい。

10

【0017】

PVA系重合体(PVA-1)として炭素数2~4の $\alpha$ -オレフィン由来の単量体単位を10モル%以下有するPVA系重合体を使用する場合、PVA系重合体は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンを酢酸ビニルなどのビニルエステルと従来公知の方法で共重合し、それをけん化して得ることができる。 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレンが効果の発現性の点で好ましい。また、 $\alpha$ -オレフィン由来の単量体単位の変性量は、あまり多いと水性エマルジョンの安定性や粉末組成物の水への再分散性が低下するので8モル%以下がさらに好ましい。重合度及びけん化度は、 $\alpha$ -オレフィンの変性量にもよるが、水性エマルジョンの安定性、粉末組成物の水への再分散性及び接着性等の物性の観点から、重合度200~2000、けん化度85~95モル%がより好ましい。

20

【0018】

PVA系重合体(PVA-1)として分子内に1,2-グリコール結合を1.7モル%以上有するPVA系重合体を使用する場合、PVA系重合体を製造する方法に特に制限はなく公知の方法を使用することができる。例えば、ビニレンカーボネートを上記の1,2-グリコール結合量になるように酢酸ビニルなどのビニルエステルと共重合し、それをけん化する方法、ビニルエステルの重合温度を通常条件より高い温度、例えば75~200 $^{\circ}$ Cで、加圧下に重合し、それをけん化する方法などを挙げることができる。後者の方法においては、重合温度は95~190 $^{\circ}$ Cであることが好ましく、100~180 $^{\circ}$ Cとするのがより好ましい。加圧条件としては、重合系が沸点以下になるように選択することが重要であり、好ましくは0.2MPa以上、より好ましくは0.3MPa以上である。加圧の上限としては5MPa以下が好ましく、3MPa以下がより好ましい。

30

【0019】

1,2-グリコール結合量が多いと、水性エマルジョンの安定性と粉末組成物の水への再分散性の点で本発明の効果が著しく発現するので、1.7モル%以上が好ましく、1.9モル%以上がより好ましい。好適な重合度及びけん化度は、水性エマルジョンの安定性、粉末組成物の水への再分散性及び接着性等の物性の観点から、重合度200~2000、けん化度80~99モル%が好ましい。

【0020】

PVA系重合体(PVA-1)として末端にメルカプト基を有するPVA系重合体を使用する場合、該PVA系重合体を製造する方法は特に制限されないが、例えば、チオ酢酸の存在下に酢酸ビニルなどのビニルエステルを重合し、それを常法によりけん化することによって製造することができる。重合度及びけん化度は、メルカプト基の含有量にもよるが、水性エマルジョンの安定性、粉末組成物の水への再分散性及び接着性等の物性の観点から、重合度200~1700、けん化度85~96モル%が好ましい。

40

【0021】

PVA系重合体(PVA-1)は、第三成分として共重合可能な単量体を本発明の性能を損なわない範囲で共重合したものであってもよい。共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル

50

、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸 i - プロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、メチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、i - プロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、i - ブチルビニルエーテル、t - ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメット酸または無水イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物及びそのエステル、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン化合物、酢酸イソプロペニル、3 - アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3 - メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。これらは単独で使用しても二種以上を併用してもよいが、5 モル%以下で使用するのが好ましい。

#### 【 0 0 2 2 】

次に、水性エマルジョン ( E M - 1 ) を得るための分散質について述べる。かかる分散質としては、ビニルエステル系単量体単位を少なくとも 7 0 重量%以上有する重合体がいられる。ビニルエステル系単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パレリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等を例示することができるが、なかでも、酢酸ビニルが好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

また、上記ビニルエステル系単量体を少なくとも 7 0 重量%以上有していれば、本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体を共重合したものであってもよい。このようなエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブテン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 i - プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 i - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸 i - プロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 i - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、スチレン、 - メチルスチレン、p - メチルスチレンスルホン酸及びそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体類、トリメチル - ( 3 - アクリルアミド - 3 - ジメチルプロピル ) - アンモニウムクロライド、3 - アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3 - メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N - ( 3 - アリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル ) ジメチルアミンの 4 級アンモニウム塩、N - ( 4 - アリルオキシ - 3 - ヒドロキシブチル ) ジエチルアミンの 4 級アンモニウム塩、さらにはアクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチルメタクリルアミド、N - エチルメタクリルアミド等のアクリルアミド及びメタクリルアミド誘導体、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N - ビニルピロリドン等を挙げることができる。ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等を挙げることができる。これらの単

量体は単独または二種以上を組み合わせて使用することができるが、ビニルエステル系単量体が70重量%未満である場合は、水性エマルジョンの安定性が不足する。

【0024】

本発明における水性エマルジョン(EM-1)は、一級水酸基を有する単量体を含む単量体を乳化重合して得られるエマルジョンであるのが好ましい。このような一級水酸基を有する単量体としては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、カプロラクトン変性アクリル酸エステルやカプロラクトン変性メタクリル酸エステル、炭素数3~10の、-エチレン性不飽和カルボン酸のN-アルキロールアミド類(N-メチロールアクリルアミド、N-エタノールアクリルアミド、N-プロパノールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エタノールメタクリルアミド、N-メタノールマレアミド等)から誘導された単量体単位、さらにはアリルアルコールから誘導された単量体単位等の一級水酸基を含有するエチレン性不飽和単量体単位を使用すると、水性エマルジョン中に後述する多価イソシアネート化合物と有効に架橋する一級水酸基を導入することができ、接着性等の性能が顕著に向上するので好ましい。これらは全単量体の5重量%以下で用いるのが好ましい。

10

【0025】

水性エマルジョン(EM-1)は、前記PVA系重合体(PVA-1)からなる分散剤の存在下で、上記のビニルエステル系単量体を乳化重合することによって得ることができるが、乳化重合する際の重合開始剤は、通常乳化重合に用いられる重合開始剤、すなわち過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド等の水溶性開始剤やアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド等の油溶性開始剤を単独または各種還元剤との組み合わせによるレドックス系で用いられる。これらの使用法は特に制限されないが、初期に一括して添加する方法や連続的に重合系に添加する方法等を採用することができる。

20

【0026】

PVA系重合体(PVA-1)の使用量は特に制限されるものではないが、あまり少ないとエマルジョンの重合安定性が低下し、またあまり多いと重合系の粘度上昇による反応熱除去の問題や本発明の粉末組成物を乾燥により得る場合に付着等の問題が起こることがあるので、エマルジョン(EM-1)を構成する単量体100重量部に対して2~30重量部、好ましくは3~15重量部、より好ましくは3~10重量部で実施される。

30

【0027】

PVA系重合体(PVA-1)の添加方法は特に制限されず、初期に一括して添加する方法、初期にPVA系重合体の一部を添加し、重合中に連続的に重合系へ添加する方法等が採用される。従来公知のノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性の界面活性剤やヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子をビニルアルコール系重合体と併用してもよい。

【0028】

乳化重合されて分散質となる上記単量体は、初期に一括して重合系に添加してもよく、初期に単量体の一部を添加し、残りを重合中に連続的に添加してもよい。また、単量体と水と分散剤を予め乳化したものを重合系に連続的に添加してもよい。

40

【0029】

水性エマルジョン(EM-1)を製造する際に連鎖移動剤を添加することもできる。連鎖移動剤としては、連鎖移動が起こるものであれば特に制限はないが、連鎖移動の効率の点でメルカプト基を有する化合物が好ましい。メルカプト基を有する化合物としては、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロピオン酸等が挙げられる。連鎖移動剤の添加量は、あまり多いと水性エマルジョンの重合安定性が低下するうえ、分散質を形成する重合体の分子量が著しく低下し、本発明の接着性等の物性の低下が起こることがあるので、単量体100重量部に対して5重量部以下とするのが好ましい。

50

## 【 0 0 3 0 】

次に、混合エマルジョンを構成するもう一方の水性エマルジョン（EM - 2）を得るための分散質について述べる。かかる分散質としては、（メタ）アクリル酸エステル、スチレン系単量体、ジエン系単量体からより選ばれた少なくとも一種の単量体単位を有する重合体が用いられる。本発明の水性エマルジョン（EM - 2）は、上記（メタ）アクリル酸エステル、スチレン系単量体、ジエン系単量体単位を少なくとも70重量%以上有する単量体を乳化重合して得られる。

## 【 0 0 3 1 】

（メタ）アクリル酸エステルとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類が挙げられる。また、スチレン系単量体としては、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンスルホン酸及びそのナトリウム、カリウム塩等が挙げられる。また、ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等を挙げることができる。これらの単量体は単独または二種以上を組み合わせる使用することができ、上記（メタ）アクリル酸エステル、スチレン系単量体、ジエン系単量体を少なくとも70重量%以上有していれば、本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものであっても良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブテン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、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、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物、トリメチル-（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロライド、3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N-（3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル）ジメチルアミンの4級アンモニウム塩、N-（4-アリルオキシ-3-ヒドロキシブチル）ジエチルアミンの4級アンモニウム塩、さらにはアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のアクリルアミド及びメタクリルアミド誘導体、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N-ビニルピロリドン等を挙げることができる。これらの単量体は単独または二種以上を組み合わせる使用することができるが、（メタ）アクリル酸エステル、スチレン系単量体、ジエン系単量体が70重量%未満である場合は、ビニルエステル系単量体単位を有する重合体を分散質とする水性エマルジョン（EM - 1）と配合した場合に、接着性、密着性、被着材の材破率が不足する。

## 【 0 0 3 2 】

本発明における水性エマルジョン（EM - 2）は、分散剤の存在下に一級水酸基を有する単量体を含む単量体を乳化重合して得られるエマルジョンであるのが好ましい。一級水酸基を有する単量体を含む単量体については水性エマルジョン（EM - 1）で述べたと同様であるので詳細な説明は省略する。

## 【 0 0 3 3 】

水性エマルジョン（EM - 2）を得るための分散剤としては、特に制限はなく、従来公知のノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性の界面活性剤やポリビニルアルコール系重合体、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子を例示することができる。これらは単独或いは併用して使用してもよい。なかでも、PVA系重合体を

10

20

30

40

50

分散剤として乳化重合して得られるエマルジョンは、粉末組成物の水への再分散性及び接着性等の性能に優れる点で好ましい。かかるPVA系重合体の重合度及びけん化度は、PVA系重合体(PVA-1)で述べたと同様、本発明の目的を阻害しない範囲であれば特に制限はなく、一般的には重合度100~8000、けん化度40~99.9モル%である。

**【0034】**

また、各種の変性も本発明の目的を阻害しない範囲で特に制限はないが、該PVA系重合体としては、分子内に1,2-グリコール結合を1.7モル%以上有するPVA系重合体又は末端にメルカプト基を有するPVA系重合体が、水性エマルジョン(EM-2)の安定性の性能の観点で好ましい。これらは通常単独で使用されるが二種以上を併用してもよい。分子内に1,2-グリコール結合を1.7モル%以上有するポリビニルアルコール系重合体又は末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体については、PVA系重合体(PVA-1)で述べたと同様であるので詳細な説明は省略する。

10

**【0035】**

水性エマルジョン(EM-2)は、上記分散剤の存在下で、上記(メタ)アクリル酸エステル、スチレン系単量体、ジエン系単量体を乳化重合することによって得ることができるが、乳化重合する際の重合開始剤は、通常乳化重合に用いられる重合開始剤、すなわち過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド等の水溶性開始剤やアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド等の油性開始剤を単独または各種還元剤との組み合わせによるレドックス系で用いられる。これらの使用法は特に制限されないが、初期に一括して添加する方法や連続的に重合系に添加する方法等を採用することができる。

20

**【0036】**

分散剤の使用量は特に制限されるものではないが、あまり少ないとエマルジョンの重合安定性が低下し、またあまり多いと重合系の粘度上昇による反応熱除去の問題や本発明の粉末組成物を乾燥により得る場合に付着等の問題が起こることがあるので、エマルジョン(EM-2)を構成する単量体100重量部に対して2~30重量部、好ましくは3~15重量部、より好ましくは3~10重量部で実施される。

**【0037】**

分散剤の添加方法は特に制限されず、初期に一括して添加する方法、初期に分散剤の一部を添加し、重合中に連続的に重合系へ添加する方法等が採用される。

30

**【0038】**

乳化重合されて分散質となる上記単量体は、初期に一括して重合系に添加してもよく、初期に単量体の一部を添加し、残りを重合中に連続的に添加してもよい。また、単量体と水と分散剤を予め乳化したものを重合系に連続的に添加してもよい。

**【0039】**

水性エマルジョン(EM-2)を製造する際に連鎖移動剤を添加することもできる。連鎖移動剤としては、連鎖移動が起こるものであれば特に制限はなく、水性エマルジョン(EM-1)で述べたと同様であるので詳細な説明は省略する。

**【0040】**

本発明の接着性組成物は、上記のようにして得られた二種類の水性エマルジョン(EM-1)および(EM-2)を混合して得た混合エマルジョンに、好ましくはPVA系重合体(PVA-2)を配合した組成物を乾燥して得た合成樹脂粉末(A)と無機粉末(B)から混合粉末(C)を調製し、さらにイソシアネート化合物(D)が配合されてなる。PVA系重合体(PVA-2)としては、PVA系重合体(PVA-1)と同様、ビニルエステル類単量体を主体とするビニル系単量体を従来公知の方法で重合して得たビニルエステル系重合体を常法によりけん化して得られる。

40

**【0041】**

ビニルエステル類単量体としては、ラジカル重合可能なものであれば使用することができ、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリ

50

ン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル等を挙げることができる。なかでも酢酸ビニルが好ましい。

【0042】

PVA系重合体(PVA-2)の重合度及びけん化度もPVA系重合体(PVA-1)で述べたと同様、本発明の目的を阻害しない範囲であれば特に制限はなく、一般的には重合度100~8000、けん化度40~99.9モル%である。また、各種の変性も本発明の目的を阻害しない範囲で特に制限はない。PVA系重合体(PVA-2)としては、PVA系重合体(PVA-1)で述べたと同様の重合度200~2000かつけん化度80~96モル%の無変性ポリビニルアルコール、カルボキシ基を有するポリビニルアルコール系重合体、炭素数2~4の-オレフィン由来の単量体単位を10モル%以下有するポリビニルアルコール系重合体又は分子内に1,2-グリコール結合を1.7モル%以上有するポリビニルアルコール系重合体が、粉末組成物の水への再分散性及び接着性等の性能の観点で好ましい。これらは通常単独で使用されるが二種以上を併用してもよい。

10

【0043】

本発明の接着性組成物において、EM-1とEM-2の固形分重量比(EM-1)/(EM-2)は95/5~30/70であることが必要である。(EM-1)/(EM-2)の比率がこの範囲を逸脱すると、再分散性の低下や接着性等の物性の低下、合成樹脂粉末(A)を得る際、乾燥工程での付着の問題等がある。(EM-1)/(EM-2)の比率は90/10~35/65の範囲であるのが好ましい。

【0044】

本発明の接着性組成物において、(EM)/(PVA-2)は、固形分重量比で100/0~100/25であることが好ましい。(EM)/(PVA-2)の比率がこの範囲を逸脱すると、接着性等の物性の低下や合成樹脂粉末(A)を得る際、乾燥工程での付着の問題等がある。(EM)/(PVA-2)の比率は100/2~100/23の範囲であるのがより好ましい。

20

【0045】

水性エマルジョン(EM)に、好ましくはPVA系重合体(PVA-2)を配合した組成物は、その他にも性能を損なわない範囲で各種添加剤を添加することができる。添加剤としては、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、でんぷん誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等の他、水溶性アルキッド樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性ナフタレンスルホン酸樹脂、水溶性アミノ樹脂、水溶性ポリアミド樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ポリカルボン酸樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、水溶性ポリオール樹脂、水溶性エポキシ樹脂等の水溶性高分子、アニオン性、カチオン性及び非イオン性の従来公知の界面活性剤、各種消泡剤、各種防腐剤が挙げられる。

30

【0046】

合成樹脂粉末(A)は、水性エマルジョン(EM)に、好ましくはPVA系重合体(PVA-2)を配合した組成物を乾燥することにより得られる。この組成物を得るには、PVA系重合体(PVA-2)の水溶液をエマルジョン(EM)に添加し、混合して調整する方法によるのが好適であるが、PVA系重合体(PVA-2)の粉末、フレークまたはペレットをエマルジョン(EM)に添加する方法によってもよい。また、乳化重合してエマルジョン(EM)を製造する際、乳化重合の後半にPVA系重合体(PVA-2)を一括または連続で添加する方法でもよい。

40

【0047】

合成樹脂粉末(A)を得る方法としては、噴霧乾燥が好ましい。噴霧乾燥としては、流体を噴霧して乾燥する通常の噴霧乾燥を使用することができる。噴霧の形式により、ディスク式、ノズル式、衝撃波式などがあるが、いずれの方法であつてもよい。乾燥の熱源としては熱風や加熱水蒸気等が用いられる。乾燥条件は、噴霧乾燥機の大きさや種類、乾燥される組成物の濃度、粘度、流量等によって適宜選択すればよい。乾燥温度は、100~150が適当であり、この乾燥温度の範囲内で、十分に乾燥した粉末が得られるよう

50

に、他の乾燥条件を設定することが望ましい。また、合成樹脂粉末(A)の平均粒子径は、各種の上記条件により通常10~150 $\mu$ mの間に調整される。

【0048】

無機粉末(B)としては本発明の性能を損なわなければ、特に限定されるものではなく、例えば、炭酸カルシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、クレー、無水珪酸、珪酸アルミニウム、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等が使用できる。なかでも、炭酸カルシウムが性能及び経済性の観点で特に好ましい。無機粉末は、合成樹脂粉末(A)の粉末粒子間のブロッキング防止や水への再分散性向上、本発明の接着剤及びコーティング剤における接着剤層及びコーティング剤層の機械的強度向上等の機能を有している。この意味において、無機粉末の平均粒径は0.1~100 $\mu$ mであるのが好ましい。

10

【0049】

かかる無機粉末(B)は、(噴霧)乾燥後の合成樹脂粉末(A)に添加して均一に混合してもよいが、水性エマルジョン(EM)に、好ましくはPVA系重合体(PVA2)を配合した前記組成物を(噴霧)乾燥する際に無機粉末の存在下に同時に(噴霧)乾燥する方法で混合する、或いは、前記組成物を(噴霧)乾燥する前に混合してもよい。

【0050】

合成樹脂粉末(A)と無機粉末(B)は、固形分重量比で(A)/(B)=100/10~100/300、好ましくは(A)/(B)=100/15~100/200である。合成樹脂粉末(A)100重量部に対し、無機粉末(B)が10重量部よりも少ない場合、合成樹脂粉末(A)のブロッキング防止効果及び接着剤層等の機械的強度改善効果が不十分であり、一方、無機粉末(B)が300重量部よりも多い場合には、無機粉末の水への分散性が悪くなるうえ、接着剤層等は硬くなるものの、脆くなるという弊害があり、接着力という観点では好ましくない。

20

【0051】

得られた混合粉末(C)は、性能を損なわない範囲で各種の添加剤を混合したものであってもよい。このような添加剤としては、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂の粉末、小麦粉、コーンスターチ、米粉等の澱粉類や、木紛、クルミ殻粉、ヤシ殻粉等の繊維質類、大豆粉、カゼイン、血紛等の蛋白質類等の有機粉末、紛体状の消泡剤、防腐剤、防虫剤、着色剤などが挙げられる。

【0052】

混合粉末(C)に配合される多価イソシアネート化合物(D)は、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであり、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、水素化TDI、トリメチロールプロパン-TDIアダクト(例えばバイエル社製の商品名:DesmodurL)、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビスジフェニルイソシアネート(MDI)、水素化MDI、重合MDI、ヘキサメレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。その他、ポリオールに過剰のポリイソシアネートで予めポリマー化した末端基がイソシアネート基を持つプレポリマーを用いてもよい。これらは、単独で使用してもよく、二種類以上併用してもよい。

30

【0053】

なかでも、経済性等の観点から、重合MDI(ポリメリックMDI、PMDIともいう)が好ましい。また、多価イソシアネート化合物(D)として、性能を損なわない範囲でイオン変性や界面活性剤の添加により水分散タイプにしたものや、例えば、ジブチルフタレートのような可塑剤あるいは溶剤を配合したものをを用いることもできる。

40

【0054】

本発明の接着性組成物は、上述した混合粉末(C)と多価イソシアネート化合物(D)からなり、両成分の配合割合は、各種の状況に応じて適宜選定すればよいが、多価イソシアネート化合物(D)があまりも少ないと、耐水接着性等の物性が十分に発現しないことがあり、またあまり多いと、コストアップと同時に作業性が悪化する傾向にあるので、固形分換算で混合粉末(C)100重量部に対して、多価イソシアネート化合物(D)3~

50

100重量部が好ましく、5～50重量部とするのがより好ましい。

【0055】

本発明の接着性組成物は状況や被着材等に応じて様々な方法で使用される。例えば、木材小片等に混合粉末(C)を混合し、若干の水分で混合粉末が付着した木材小片を予め作製した後に、多価イソシアネート化合物(D)をさらに混合しプレスすることで木材小片が接着された成形物を得るといったような使用方法もあるが、混合粉末(C)を水に再分散したものに、多価イソシアネート化合物(D)を混合して接着剤やコーティング剤として使用する方法が効果的であり好ましい。

【0056】

本発明の接着性組成物は各種被着体の接着やコーティングに使用されるが、なかでも木材の接着やコーティングに好適である。固形分換算の塗布量としては20～300g/m<sup>2</sup>が好ましく、30～200g/m<sup>2</sup>がより好ましい。塗布方法としては、ハケによる塗工、ロールによる塗工などが挙げられる。塗布した後の乾燥は、室温から200℃での加熱乾燥でよいが、室温乾燥であっても十分な性能が発現する。塗布した後の乾燥時間は30分間から5時間程度が好ましい。本発明の接着性組成物を接着剤として使用する場合、乾燥は圧縮した状態で行うのが好ましい。圧縮時の圧力としては、5～20kg/cm<sup>2</sup>の範囲で選択され、硬い木材が被着体である場合には圧縮の圧力は高い方が好ましく、柔い木材が被着体である場合には木材が破壊しない程度の高い圧力が好ましい。

【0057】

本発明の接着性組成物の接着剤や及びコーティング剤としての具体的な使用用途は制限されるわけではないが、集成材、合板、家具用などの木質製品の接着剤、木材/プラスチックや木材/金属などの木材と異種材料の接着剤、コンクリートパネル等の下塗りコーティング剤などとして好ましく使用される。以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中、「部」及び「%」は特に断りのない限り重量基準を示すものとする。

【0058】

水性エマルジョン(EM-1)の製造例-1:

窒素吹き込み口、温度計を備えた耐圧オートクレーブに、PVA(a)(重合度800、けん化度88モル%の無変性PVA、1,2-グリコール結合量1.6モル%)の5%水溶液80部を仕込み、さらに、酢酸ナトリウム0.5部を加えた。酢酸ビニル80部を加えて60℃に昇温し、窒素置換を行った。その後、エチレンを45kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)まで圧入し、5%酒石酸ナトリウム水溶液を5部添加した。0.4%過酸化水素水溶液を連続的に添加し重合を開始した。3時間後、酢酸ビニル濃度が0.9%となり重合を終了し、固形分濃度55.0%、粘度2000mPa・sのエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン(エチレン含有量20重量%:EM-1A)を製造した。

【0059】

水性エマルジョン(EM-2)の製造例-1:

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水390部、PVA(b)(重合度800、けん化度88モル%の無変性PVA、1,2-グリコール結合量2.2モル%)の10%水溶液400部を仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル266部、アクリル酸ブチル266部を仕込み、120rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058部、L(+ )酒石酸ナトリウム(TAS)の10%水溶液25部を添加した。次に、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の0.5%水溶液100部を3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結し、固形分39.0%の粘度2300mPa・sエマルジョン(EM-2A)を得た。

【0060】

粉末組成物の製造例-1:

水性エマルジョン(EM-1)の製造例-1で製造した水性エマルジョン(EM-1A)と水性エマルジョン(EM-2)の製造例-1で製造した水性エマルジョン(EM-2

10

20

30

40

50

A) を固形分重量比で (EM - 1 A) / (EM - 2 A) = 60 / 40 となるように混合した水性エマルジョン (EM - A) と、15% の PVA (c) (重合度 500、けん化度 88 モル% の無変性 PVA、1, 2 - グリコール結合量 1.6 モル%) を固形分重量比で 100 / 10 となるように混合したものを、スプレードライヤー (大川原化工機株式会社製 L - 8 型) を用い、140 ℃ の熱風中に噴霧して乾燥し、平均粒径 30 μm の合成樹脂粉末を得た。合成樹脂粉末 100 重量部に、平均粒径 3.4 μm の丸尾カルシウム株式会社製重質炭酸カルシウム 150 重量部を添加し、よく混合して粉末組成物を得た。

【0061】

実施例 1

粉末組成物の製造例 - 1 で得た粉末組成物 100 重量部に対し、イオン交換水 100 重量部を加え、攪拌機により攪拌し再分散させた。粉末組成物の再分散性は次の基準による。また、粉末組成物の再分散物 200 重量部に対し、ポリメリック MDI (日本ポリウレタン工業株式会社製 MR - 200) 30 部を添加混合して接着剤を調合し、以下に示す試験を行った。接着性組成物の組成割合を表 1 に、試験結果を表 2 に示す。

10

【0062】

粉末組成物の再分散性：

粉末組成物にイオン交換水を添加し再分散させたときの状態を観察し、以下の基準で、再分散性を評価した。

きれいに分散し、凝集物等が目視で観察されない。

分散はするが、目視で観察される凝集物 (未分散物) が認められる。

20

× 分散しない。

【0063】

接着剤 (又はコーティング剤) としての性能：

粉末組成物の再分散物にイソシアネート化合物を所定量添加混合し、接着剤を調合したときの粘度変化、発泡性、木材接着力、材破率を以下に従い評価した。

【0064】

粘度変化：イソシアネート化合物混合直後から、30 分後、60 分後の増粘倍率 (イソシアネート添加直後の粘度を基準) を B 型粘度計を使用し 20 ℃ で測定した。増粘倍率 = (X 分後の粘度) / (イソシアネート化合物混合直後の粘度)

30

【0065】

発泡性：メスシリンダーにイソシアネート化合物配合直後の接着剤を入れ、30 分後、60 分後の容積増加量を測定し、20 ℃ での発泡倍率を求めた。発泡倍率 = (X 分後の容積) / (イソシアネート化合物混合直後の容積)

【0066】

木材接着力：〔接着条件〕被着材：カバ / カバ (マサ目) 含水量 8%

塗布量：250 g / m<sup>2</sup> (両面塗布)

堆積時間：1 分

圧縮条件：20 ℃、24 時間、圧力 10 kg / cm<sup>2</sup>

〔測定条件〕JIS K - 6852 による圧縮剪断接着強度を測定した。

40

常態強度：20 ℃、7 日間養生後そのままの状態を測定した。

煮沸繰返し：20 ℃ で 7 日間養生後、試験片を煮沸水中に 4 時間浸漬した後、60 ℃ の空气中で 20 時間乾燥し、更に煮沸水中に 4 時間浸漬してから、室温の水中に冷めるまで浸し、濡れたままの状態を試験に供した。

【0067】

材破率：上記の圧縮剪断接着強度を測定した後、破断した面積の剪断面積に対する百分率を 10% 刻みで読み取った。材破率 (%) = (破断面積) / (剪断面積) × 100

【0068】

比較例 1

粉末組成物の製造例 1 において、(EM - 1 A) / (EM - 2 A) = 100 / 0 とし

50

実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 9 】

比較例 2

粉末組成物の製造例 1 において、 $(EM - 1A) / (EM - 2A) = 20 / 80$  とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

比較例 3

粉末組成物の製造例 1 において、水性エマルジョン (EM - A) と 15% の PVA (c) (重合度 500、けん化度 88 モル% の無変性 PVA、1, 2 - グリコール結合量 1.6 モル%) を固形分重量比で 100 / 30 となるように混合したものをを用いること以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

10

【 0 0 7 1 】

実施例 2

粉末組成物の製造例 1 において、15% の PVA (c) (重合度 500、けん化度 88 モル% の無変性 PVA、1, 2 - グリコール結合量 1.6 モル%) を用いないこと以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

比較例 4

粉末組成物の製造例 1 において、重質炭酸カルシウムを全く添加せずに粉末組成物とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 7 3 】

比較例 5

粉末組成物の製造例 1 において、重質炭酸カルシウムを 400 重量部用いて粉末組成物とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

実施例 3

水性エマルジョンの製造例 - 1 において、PVA (a) に代えて、PVA (b) (重合度 800、けん化度 88 モル% の無変性 PVA、1, 2 - グリコール結合量 2.2 モル%) を用いること以外は水性エマルジョン (EM - 1) の製造例 - 1 と同様にして、固形分濃度 55.2%、粘度 2500 mPa · s のエチレン - 酢酸ビニル共重合エマルジョン (EM - 1B) を製造した。粉末組成物の製造例 - 1 における EM - 1A の代わりに、EM - 1B を用い、粉末組成物の製造例 - 1 と同様にして粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 7 5 】

実施例 4

水性エマルジョン (EM - 1) の製造例 - 1 において、PVA (a) に代えて、PVA (d) (重合度 1800、けん化度 86 モル%、イタコン酸変性量 1.2 モル%) と PVA (e) (重合度 600、けん化度 85 モル%、イタコン酸変性量 1.0 モル%) の 40 / 60 ブレンド物 (重量比) の 6.25% 水溶液 80 重量部を用いること以外は水性エマルジョン (EM - 1) の製造例 - 1 と同様にして、固形分濃度 55.2%、粘度 3200 mPa · s のエチレン - 酢酸ビニル共重合エマルジョン (EM - 1C) を製造した。粉末組成物の製造例 - 1 における EM - 1A の代わりに、EM - 1C を用い、粉末組成物の製造例 - 1 と同様にして粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

40

【 0 0 7 6 】

水性エマルジョン (EM - 1) の製造例 - 2 :

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 PVA (f) (重合度 1700、けん化度 98 モル%、エチレン単位由来の変性量 6 モル%) の 8%

50

水溶液 112.5 重量部を入れ、酢酸ビニル 10 部を添加し、窒素置換後、60 まで昇温し、5%酒石酸水溶液を 10 重量部添加した。1%過酸化水素 20 重量部を 3 時間かけて連続添加を開始し、さらに 2 時間かけて、酢酸ビニル 90 部を連続的に添加した。重合は 3 時間で終了し、固形分濃度 44.8%、粘度 6500 mPa·s の安定なポリ酢酸ビニルエマルジョン (EM-1D) を製造した。

【0077】

実施例 5

粉末組成物の製造例 - 1 における EM-1A の代わりに、水性エマルジョン (EM-1) の製造例 - 2 で得られた EM-1D を用い、粉末組成物の製造例 - 1 と同様にして粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

10

【0078】

水性エマルジョン (EM-1) の製造例 - 3 :

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 PVA (g) (重合度 500、けん化度 88 モル%、片末端メルカプト基変性) と PVA (h) (重合度 1500、けん化度 88 モル%、片末端メルカプト基変性) の 50/50 ブレンド物 (重量比) の 5.7% 水溶液 140 重量部を入れ、酢酸ビニル 10 部を添加し、窒素置換後、60 まで昇温し、5%酒石酸水溶液を 10 重量部添加した。1%過酸化水素 20 重量部を 2 時間かけて連続添加を開始し、さらに 2 時間かけて、酢酸ビニル 68 部を連続的に添加した。その後、2%過硫酸アンモニウム水溶液 1 部を添加し、さらに 1 時間かけてメタクリル酸メチル 10 部、アクリル酸 n-ブチル 10 部、酢酸ビニル 2 部を連続的に添加した。重合は 3 時間で終了し、固形分濃度 39.7%、粘度 1500 mPa·s の安定なエマルジョン (EM-1E) を製造した。

20

【0079】

実施例 6

粉末組成物の製造例 - 1 における EM-1A の代わりに、水性エマルジョン (EM-1) の製造例 - 3 で得られた EM-1E を用い、粉末組成物の製造例 - 1 と同様にして粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【0080】

水性エマルジョン (EM-2) の製造例 - 2 :

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水 750 部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル〔第一工業製薬(株)製 DKSNL-250 (有効成分濃度 100%)〕53 部を仕込み、95 で完全に溶解した。60 に冷却後、メタクリル酸メチル 265 部、アクリル酸ブチル 265 部を仕込み、120 rpm で攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄 0.0058 部、L(+)酒石酸ナトリウム (TAS) の 10% 水溶液 25 部を添加した。次に、過酸化水素 (HPO) の 0.5% 水溶液 100 部を 3 時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素水溶液の添加終了後、1 時間熟成し、重合反応を完結し、固形分 39.8% の粘度 1300 mPa·s エマルジョン (EM-2B) を得た。

30

【0081】

実施例 7

粉末組成物の製造例 - 1 における EM-2A の代わりに、水性エマルジョン (EM-2) の製造例 - 2 で得られた EM-2B を用い、粉末組成物の製造例 - 1 と同様にして粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

40

【0082】

実施例 8

水性エマルジョン (EM-2) の製造例 - 1 において、PVA (b) に代えて、PVA (g) (重合度 500、けん化度 88 モル%、片末端メルカプト基変性) と PVA (h) (重合度 1500、けん化度 88 モル%、片末端メルカプト基変性) の 50/50 ブレンド物 (重量比) を用いること以外は水性エマルジョン (EM-2) の製造例 - 1 と同様にして、固形分濃度 55.2%、粘度 2300 mPa·s のエチレン-酢酸ビニル共重合エ

50

マルジョン (EM - 2 C) を製造した。粉末組成物の製造例 - 1 における EM - 1 A の代わりに、EM - 2 C を用い、粉末組成物の製造例 - 1 と同様にして粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

実施例 9

粉末組成物の製造例 1 において、(EM - 1 A) / (EM - 2 A) = 90 / 10 とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

実施例 10

粉末組成物の製造例 1 において、(EM - 1 A) / (EM - 2 A) = 30 / 70 とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

実施例 11

水性エマルジョン (EM - 1) の製造例 - 1 において、酢酸ビニル 80 部に代えて、酢酸ビニル 79 部と N - メチロールアクリルアミド 1 重量部を用いる以外は、水性エマルジョンの製造例 - 1 と同様にし、固形分濃度 54.9%、粘度 3000 mPa・s のエチレン - 酢酸ビニル - N - メチロールアクリルアミド共重合エマルジョン (EM - 1 F) を製造した。粉末組成物の製造例 - 1 における EM - 1 A の代わりに、EM - 1 F を用い、粉末組成物の製造例 - 1 と同様にして粉末組成物を製造し、実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

実施例 12

水性エマルジョン (EM - 1) の製造例 - 1 において、酢酸ビニル 80 部に代えて、酢酸ビニル 78 部とアクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 2 重量部を用いる以外は、水性エマルジョン (EM - 1) の製造例 - 1 と同様にし、固形分濃度 54.7%、粘度 2700 mPa・s のエチレン - 酢酸ビニル - アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル共重合エマルジョン (EM - 1 G) を製造した。粉末組成物の製造例 - 1 における EM - 1 A の代わりに、EM - 1 G を用い、粉末組成物の製造例 - 1 と同様にして粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

実施例 13

水性エマルジョン (EM - 2) の製造例 - 1 において、メタクリル酸メチル 266 部、アクリル酸ブチル 266 部に代えて、メタクリル酸メチル 255 部、アクリル酸ブチル 255 部、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 2 重量部を用いる以外は、水性エマルジョン (EM - 2) の製造例 - 1 と同様にし、固形分濃度 40.1%、粘度 2500 mPa・s のエマルジョン (EM - 2 D) を製造した。粉末組成物の製造例 - 1 における EM - 2 A の代わりに、EM - 2 D を用い、粉末組成物の製造例 - 1 と同様にして粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 8 】

比較例 6

実施例 1 において、ポリメリック MDI を用いないこと以外は実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 9 】

実施例 14

粉末組成物の製造例 1 において、PVA (b) に代えて PVA (i) (重合度 500、けん化度 96 モル%、無変性 PVA、1, 2 - グリコール結合量 2.3 モル%) を用いること以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

50

## 実施例 15

粉末組成物の製造例 1 において、PVA (b) に代えて PVA (j) (重合度 1300、けん化度 93 モル%、エチレン単位由来の変性量 2.5 モル%) を用いること以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

## 【0091】

## 実施例 16

粉末組成物の製造例 1 において、PVA (b) に代えて PVA (e) (重合度 600、けん化度 85 モル%、イタコン酸変性量 1.0 モル%) を用いること以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

10

## 【0092】

## 実施例 17

粉末組成物の製造例 - 1 において、重質炭酸カルシウムの代わりに、タルク (富士タルク工業株式会社製 NK) を 100 部用いること以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

## 【0093】

## 実施例 18

粉末組成物の製造例 1 において、水性エマルジョン (EM-A) と 15% の PVA (c) (重合度 500、けん化度 88 モル% の無変性 PVA、1, 2 - グリコール結合量 1.6 モル%) を固形分重量比で 100 / 2 となるように混合したものをを用いること以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

20

## 【0094】

## 実施例 19

粉末組成物の製造例 1 において、水性エマルジョン (EM-A) と 15% の PVA (c) (重合度 500、けん化度 88 モル% の無変性 PVA、1, 2 - グリコール結合量 1.6 モル%) を固形分重量比で 100 / 23 となるように混合したものをを用いること以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

30

## 【0095】

## 実施例 20

粉末組成物の製造例 1 において、水性エマルジョン (EM-A) と 15% の PVA (c) (重合度 500、けん化度 88 モル% の無変性 PVA、1, 2 - グリコール結合量 1.6 モル%) を固形分重量比で 100 / 25 となるように混合したものをを用いること以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

## 【0096】

## 比較例 7

粉末組成物の製造例 1 において、水性エマルジョン (EM-A) と 15% の PVA (c) (重合度 500、けん化度 88 モル% の無変性 PVA、1, 2 - グリコール結合量 1.6 モル%) を固形分重量比で 100 / 27 となるように混合したものをを用いること以外は粉末組成物の製造例 1 と同様に粉末組成物を製造し実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

40

## 【0097】

## 実施例 21

粉末組成物の製造例 1 において、(EM-1A) / (EM-2A) = 95 / 5 とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

## 【0098】

## 実施例 22

50

粉末組成物の製造例 1 において、 $(EM - 1A) / (EM - 2A) = 35 / 65$  とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【0099】

比較例 8

粉末組成物の製造例 1 において、 $(EM - 1A) / (EM - 2A) = 97 / 3$  とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【0100】

比較例 9

粉末組成物の製造例 1 において、 $(EM - 1A) / (EM - 2A) = 28 / 72$  とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

10

【0101】

実施例 23

粉末組成物の製造例 1 において、重質炭酸カルシウムを 10 重量部用いて粉末組成物とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【0102】

実施例 24

粉末組成物の製造例 1 において、重質炭酸カルシウムを 300 重量部用いて粉末組成物とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【0103】

実施例 25

粉末組成物の製造例 1 において、重質炭酸カルシウムを 15 重量部用いて粉末組成物とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

20

【0104】

実施例 26

粉末組成物の製造例 1 において、重質炭酸カルシウムを 200 重量部用いて粉末組成物とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【0105】

比較例 10

粉末組成物の製造例 1 において、重質炭酸カルシウムを 8 重量部用いて粉末組成物とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

30

【0106】

比較例 11

粉末組成物の製造例 1 において、重質炭酸カルシウムを 302 重量部用いて粉末組成物とし実施例 1 と同様に試験した。結果を表 2 に示す。

【0107】

【表1】

	混合粉末(C)						無機物(B) <sup>*3</sup>	多価イソシアネート化合物(D) <sup>*4</sup>
	合成樹脂粉末(A)							
	EM-1		EM-2		EM-1/EM-2			
分散剤(PVA-1)	単量体	分散剤	単量体	EM-1/EM-2				
実施例1	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(180)	PMDI(15)
比較例1	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	—	—	100/0	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例2	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	20/80	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(160)	PMDI(15)
比較例3	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(30)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例4	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	—	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例5	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(200)	PMDI(15)
実施例3	PVA(b)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例4	PVA(d)(2)	—	—	—	—	—	—	—
実施例4	PVA(e)(3)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
実施例5	PVA(f)(9)	VAM(100)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例6	PVA(g)(4)	VAM(90)	PVA(b)(7.5)	—	—	—	—	—
実施例6	PVA(h)(4)	MMA(10) BA(10)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(180)	PMDI(15)
実施例7	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	界面活性剤(10)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例8	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(g)(3.75)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例9	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(h)(7.5)	MMA(50) BA(50)	90/10	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例10	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	30/70	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
実施例11	PVA(a)(4)	N-MAM(1) VAM(78) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
実施例12	PVA(a)(4)	HEA(2)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50) MMA(48) BA(48)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
実施例13	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	HEA(4)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例6	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	80/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	—
実施例14	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(i)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
実施例15	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(j)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
実施例16	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(e)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
実施例17	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	シリカ(100)	PMDI(15)
実施例18	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(2)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例7	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(28)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例20	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(27)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例21	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	95/5	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例22	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	35/65	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例8	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	97/3	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
比較例9	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	28/72	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(150)	PMDI(15)
実施例23	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(10)	PMDI(15)
実施例24	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(200)	PMDI(15)
実施例25	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(15)	PMDI(15)
実施例26	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(200)	PMDI(15)
比較例10	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(8)	PMDI(15)
比較例11	PVA(a)(4)	VAM(90) Et(20)	PVA(b)(7.5)	MMA(50) BA(50)	60/40	PVA(c)(10)	炭酸カルシウム(302)	PMDI(15)

\*1 ( )内数値は重量部 \*2 ( )内数値は水性エマルジョンの固形分100重量部あたりの重量部 \*3 ( )内数値は(A)100重量部あたりの重量部  
 \*4 ( )内数値は混合粉末(C)100重量部あたりの重量部

PVA(a) 重合度800、けん化度88モル%、無水性PVA、1,2-グリコール結合量1.6モル%  
 PVA(b) 重合度800、けん化度88モル%、無水性PVA、1,2-グリコール結合量2.2モル%  
 PVA(c) 重合度500、けん化度88モル%、無水性PVA、1,2-グリコール結合量1.6モル%  
 PVA(d) 重合度1800、けん化度88モル%、イタコン酸無水性量1.2モル%  
 PVA(e) 重合度800、けん化度85モル%、イタコン酸無水性量1.0モル%  
 PVA(f) 重合度1700、けん化度88モル%、エチレン単位由来の無水性量8モル%  
 PVA(g) 重合度500、けん化度88モル%、片末端メルカプト無水性  
 PVA(h) 重合度1500、けん化度88モル%、片末端メルカプト無水性  
 PVA(i) 重合度500、けん化度96モル%、無水性PVA、1,2-グリコール結合量2.3モル%  
 PVA(j) 重合度1300、けん化度93モル%、エチレン単位由来の無水性量2.5モル%

界面活性剤:ネオケシエテラウリルエーテル  
 (第一工業製薬(株)製 DKS NL-250 (有効成分濃度100%))  
 VAM: 許諾ビニル  
 Et: エチレン  
 N-MAM: N-メチロールアクリルアミド  
 MMA: メタクリル酸メチル  
 BA: アクリル酸n-ブチル  
 HEA: アクリル酸2-ヒドロキシエチル  
 PMDI: ネリマックPMDI(MR-200、日本ネリマック)

炭酸カルシウム: 重質炭酸カルシウム(丸尾炭酸工業製、平均粒径3.4 μm)  
 シリカ: NK、富士シリカ工業製

【表 2】

	混合粉末の性能		接着剤(コーティング剤)としての性能				木材接着力			
	再分散性	増粘倍率(倍)		発泡倍率		常態強度		蒸気繰り返し		
		30分後	60分後	30分後	60分後	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	材破率 (%)	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	材破率 (%)	
実施例1	○	1.1	1.2	1.7	1.9	200	95	110	10	
比較例1	○	1.2	1.4	1.8	2.0	180	90	90	10	
比較例2	△	1.5	1.9	2.0	3.0	190	90	90	20	
比較例3	○	1.6	3.0	2.3	4.0	160	60	30	0	
実施例2	○	1.1	1.3	1.5	2.1	190	95	95	55	
比較例4	○	1.3	1.5	1.8	1.9	100	55	40	0	
比較例5	x	1.2	1.4	1.9	2.0	110	40	20	0	
実施例3	○	1.4	1.7	2.0	2.2	210	95	110	70	
実施例4	○	1.5	1.7	1.9	2.3	209	100	115	75	
実施例5	○	1.2	1.5	2.0	2.3	185	90	95	55	
実施例6	○	1.3	1.5	2.3	2.6	190	95	110	60	
実施例7	○	1.5	2.0	1.9	2.8	180	90	90	50	
実施例8	○	1.3	1.5	2.0	2.3	190	100	110	60	
実施例9	○	1.1	1.5	1.7	1.9	180	95	100	65	
実施例10	○	1.2	1.4	1.7	1.9	185	100	100	50	
実施例11	○	1.3	1.4	1.9	2.2	200	100	110	75	
実施例12	○	1.1	1.2	2.0	2.2	195	95	105	75	
実施例13	○	1.1	1.2	1.9	2.3	220	100	130	80	
比較例6	○	1.0	1.0	1.0	1.0	130	30	0	0	
実施例14	○	1.2	1.5	1.7	2.5	190	95	100	60	
実施例15	○	1.1	1.6	2.0	2.2	180	90	95	55	
実施例16	○	1.6	1.8	1.8	2.6	200	100	110	70	
実施例17	○	1.3	1.7	1.9	2.5	200	95	95	55	
実施例18	○	1.1	1.2	1.5	2.0	200	95	105	60	
実施例19	○	1.2	1.9	1.9	2.6	190	90	110	60	
実施例20	○	1.3	2.0	2.0	2.9	185	85	90	50	
比較例7	○	1.4	2.4	2.1	3.3	175	70	60	20	
実施例21	○	1.2	1.4	1.8	2.0	180	90	95	50	
実施例22	○	1.1	1.2	1.7	1.9	185	100	110	60	
比較例8	○	1.2	1.4	1.8	2.0	180	90	90	10	
比較例9	△	1.3	1.7	1.6	1.8	175	85	85	20	
実施例23	○	1.1	1.2	1.7	1.8	190	90	85	60	
実施例24	○	1.2	1.3	1.8	1.9	200	90	105	50	
実施例25	○	1.1	1.2	1.7	1.8	195	95	95	65	
実施例26	○	1.2	1.3	1.7	1.9	210	100	110	65	
比較例10	○	1.1	1.2	1.7	1.9	130	55	55	20	
比較例11	△	1.2	1.4	1.7	2.0	140	45	50	15	

10

20

30

40

50

**【産業上の利用可能性】****【0109】**

本発明の接着剤及びコーティング剤は、ハンドリング性と貯蔵安定性、高い耐水性と水への再分散性に優れると共に、高い接着性、密着性を有することから、接着面を剥離しようとしても剥離し難いために、被着材が破壊される材破率が高く、接着剤やコーティング剤として好適である。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 9 D 129/04	(2006.01)	C 0 9 D 129/04
C 0 9 D 157/00	(2006.01)	C 0 9 D 157/00
C 0 9 D 133/04	(2006.01)	C 0 9 D 133/04
C 0 9 D 175/04	(2006.01)	C 0 9 D 175/04
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 5/02	(2006.01)	C 0 9 D 5/02

(56)参考文献 国際公開第2007/074674(WO, A1)  
特開平11-279507(JP, A)  
特開2006-104275(JP, A)  
特開2002-206082(JP, A)  
特開2004-131719(JP, A)  
特開2007-099797(JP, A)  
特開昭62-112675(JP, A)  
特開平11-263849(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0