

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月27日(27.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/018919 A1

- (51) 国際特許分類:
B01F 17/52 (2006.01) *C09K 17/20* (2006.01)
C09K 17/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/016043
- (22) 国際出願日: 2021年4月20日(20.04.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-123801 2020年7月20日(20.07.2020) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 純平 (**TAKAHASHI, Junpei**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
西野 広平 (**NISHINO, Kohei**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: S K 特許業務法人, 外 (**SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.**); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-12-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(54) **Title:** EMULSION COMPOSITION AND SOIL EROSION PREVENTION MATERIAL

(54) 発明の名称: エマルジョン組成物および土壌流出防止材

[図1]

AA エマルジョン組成物M1
BB 測定温度-7°C

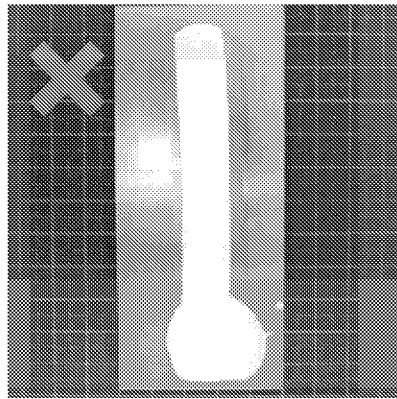


図1A

AA エマルジョン組成物M1
BB 測定温度-3°C

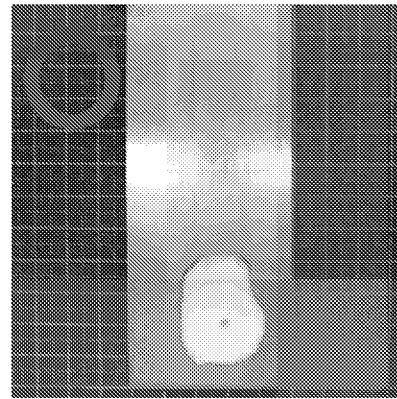


図1B

AA Emulsion composition
BB Measurement temperature

(57) **Abstract:** Provided is a soil erosion prevention material that has high soil erosion prevention capability for farmland and well-balanced and improved strength and flexibility. Provided is an emulsion composition that has a minimum film-forming temperature of -5 ° C to 10 ° C. The minimum film-forming temperature is the lowest temperature at which film formation is observed when an SUS plate of 2.0 mm × 50 mm × 125 mm is kept still at the minimum film-forming temperature for 3 hours, the emulsion composition is applied to a coating thickness of 0.2 mm to the SUS plate, and the SUS plate with the emulsion composition applied thereto is allowed to stand at the minimum film-forming

[続葉有]

WO 2022/018919 A1

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

temperature for 3 hours.

(57) 要約: 農地における高い土壌流出防止性と強度と柔軟性をバランスよく向上させた土壌流出防止材を提供する。エマルジョン組成物であって、最低造膜温度が -5°C ~ 10°C であり、前記最低造膜温度は、 $2.0\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 125\text{ mm}$ のSUS板を前記最低造膜温度で3時間静置し、前記SUS板に、塗布厚さ 0.2 mm になるように前記エマルジョン組成物を塗布し、前記エマルジョン組成物を塗布した前記SUS板を前記最低造膜温度で3時間静置した場合に、造膜が確認される最低の温度である、エマルジョン組成物が提供される。

明 細 書

発明の名称： エマルジョン組成物および土壌流出防止材

技術分野

[0001] 本発明は、エマルジョン組成物および土壌流出防止材に関する。特に、土壌流出を防止する土壌流出防止材に関する。

背景技術

[0002] 農地では目的とする作物以外の植物は、一般的に雑草として処理するため地表が剥き出しになっている場所が多い。そのような農地では降雨等により表面の土壌が侵食され、雨水と同時に表層の土壌が流れるといった、土壌侵食及び土壌流出の問題がある。

[0003] そこで、土壌侵食や土壌流出を防止するため、土壌の表面に樹脂エマルジョンを散布し皮膜を作る方法が知られている。

[0004] 当該樹脂エマルジョンとしては、酢酸ビニルと共重合し得るアクリル酸エステル、エチレン等のビニル系単量体を共重合した水溶性エマルジョンが用いられてきた（例えば特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2019-052289号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述の技術は、強度が不足したり、柔軟性がなくなって土壌流出防止効果が低下する場合があった。

[0007] 本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり、農地における高い土壌流出防止性と強度と柔軟性をバランスよく向上させた土壌流出防止材を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) エマルジョン組成物であって、最低造膜温度が -5°C ～ 10°C であり、前記最低造膜温度は、 $2.0\text{ mm}\times 5.0\text{ mm}\times 125\text{ mm}$ の鏡面処理したSUS304板を前記最低造膜温度で3時間静置し、前記SUS板に、塗布厚さ 0.2 mm になるように前記エマルジョン組成物を塗布し、前記エマルジョン組成物を塗布した前記SUS板を前記最低造膜温度で3時間静置した場合に、造膜が確認される最低の温度である、エマルジョン組成物。

(2) 水溶性樹脂エマルジョンと水溶性高分子を含む、(1)記載のエマルジョン組成物。

(3) 前記水溶性樹脂エマルジョンが、酢酸ビニルに由来する構造単位を含む樹脂のエマルジョンである、(1)又は(2)に記載のエマルジョン組成物。

(4) 前記水溶性樹脂エマルジョンが、エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョンである、(1)～(3)の何れか1つに記載のエマルジョン組成物。

(5) 前記エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョンが含有するエチレン-酢酸ビニル共重合体は、エチレン単量体単位を5～35質量%、酢酸ビニル単量体単位を65～95質量%有する、(4)に記載のエマルジョン組成物。

(6) 前記エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョンを20～80質量部と、ポリビニルアルコールを0～20質量部と、水を20～80質量部を含む(4)又は(5)に記載のエマルジョン組成物。

(7) エマルジョン組成物100質量%中に、成膜助剤を0～5質量%含む(1)～(6)の何れか1つに記載のエマルジョン組成物。

(8) (1)～(7)のいずれか一つに記載のエマルジョン組成物を含む土壌流出防止材。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、農地における高い土壌流出防止性と強度と柔軟性をバランスよく向上させた土壌流出防止材が得られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]エマルジョン組成物M1の最低造膜温度の測定において、 -7°C (図1 A) と -3°C (図1 B) における造膜状態をそれぞれ示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のエマルジョン組成物は、最低造膜温度が $-5^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ であり、最低造膜温度は、 $2.0\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 125\text{ mm}$ の大きさに調整したSUS板を最低造膜温度で3時間静置し、SUS板に、塗布厚さ 0.2 mm になるようにエマルジョン組成物を塗布し、エマルジョン組成物を塗布したSUS板を最低造膜温度で3時間静置した場合に、造膜が確認される最低の温度である、エマルジョン組成物。最低造膜温度は、より具体的には、以下の方法により決定される。

(1) SUS板 (鏡面処理したSUS304 サイズ： $2.0\times 50\times 125\text{ mm}$) を、温度 $T^{\circ}\text{C}$ で3時間静置する。

(2) (1) 温度調整したSUS板に、塗布厚さ 0.2 mm になるようにエマルジョン組成物を塗布する。

(3) エマルジョン組成物を塗布したSUS板を温度 $T^{\circ}\text{C}$ の条件下で3時間静置する。

(4) 造膜の有無を確認する。

(5) 造膜されていないならば、温度 T を 1°C 上昇させた条件下で同様の手順を繰り返し造膜を確認する。すなわち、温度を上昇させていって、上記手順で初めて造膜が確認された温度が最低造膜温度である。

なお、温度 T は、例えば、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ である。上記手順(1)～(5)においては、 $T=-10^{\circ}\text{C}$ から造膜の確認を開始し、温度 T を 1°C ずつ上昇させていくことにより最低造膜温度を決定する。また、一態様において、温度 T は 1°C 未満の温度区切りで上昇させていくことも可能である。

[0012] 最低造膜温度は、上記方法で造膜が確認される最低の温度であるが、エマルジョン組成物に含まれる水溶性樹脂エマルジョンが連続皮膜を形成する最低の温度と言い換えることができる。最低造膜温度が -5°C に満たないと、水

溶性樹脂エマルジョンが形成するフィルムの強度が小さくなり土壌流出防止効果が小さくなる。一方、最低造膜温度が10℃を超えると、水溶性樹脂エマルジョンが形成するフィルムの柔軟性が無くなり、また寒冷地では造膜しにくくなる。最低造膜温度は、具体的には例えば、−5，−4，−3，−2，−1，0，1，2，3，4，5，6，7，8，9，10℃であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0013] 寒冷地での造膜の観点からは造膜温度は低い方が好ましく、最低造膜温度は、−5℃以上且つ0℃未満が好ましい。一方で、フィルム強度や流出量の抑制という観点からは、0℃超且つ10℃以下が好ましい。

[0014] また、造膜の有無の確認は、上記方法において塗布厚さ0.2mmで塗布された部分（塗布面）について行われる。造膜の有無の確認は、目視にて行われる。より具体的には、造膜の有無は塗布面が白濁しておらず透明な外観を有していることにより確認することができる。また、造膜ができていない場合には、膜の状態で剥がせない。造膜ができてないと、連続皮膜を形成されておらず一端を持って剥がしたときに割れる。これは、温度が水溶性樹脂エマルジョンに含まれるポリマーのガラス転移温度より低い場合、ポリマーの粒子同士が結着せず、透明で弾力のある状態にならないことが原因であると考えられる。造膜の有無の確認は、塗布面の90%以上に膜が生成しているかを確認することによって行われてもよい。

[0015] 例えば水溶性樹脂エマルジョンとして後述するエチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョンを用いる場合、エマルジョン組成物の最低造膜温度を調整するには、エチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョンのエチレン単量体単位含有量を調整すればよく、例えば最低造膜温度を高くするにはエチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョンのエチレン単量体単位含有量を低くすればよい。また、後述する成膜助剤を添加して調整してもよい。

[0016] エマルジョン組成物は、水溶性樹脂エマルジョンと水溶性高分子を含むものが好ましい。

[0017] 水溶性樹脂エマルジョンは、水を分散媒、樹脂を分散質としたものであれば

特に限定されず、主モノマーとして、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、スチレン、エチレン、ブタジエン等の、種々のオレフィン系化合物を単独または複数用いて重合し調製した水溶性樹脂エマルジョンが使用できる。具体的には、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル共重合体エマルジョン、アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、スチレンアクリル酸エステル共重合体エマルジョン、エチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョン（EVAエマルジョン）、スチレンーブタジエン共重合体エマルジョン、ビニリデン樹脂エマルジョン、ポリブテン樹脂エマルジョン、アクリルニトリルーブタジエン樹脂エマルジョン、メタアクリレートーブタジエン樹脂エマルジョン、アスファルトエマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、シリコン樹脂エマルジョンなどが例示され、このうち、酢酸ビニルに由来する構造単位を含む樹脂のエマルジョン（酢酸ビニル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル共重合体エマルジョン、エチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョン等）が好ましく、エチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョンがさらに好ましい。

[0018] 水溶性樹脂エマルジョンとして、エチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョンを用いる場合、そのエチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョンが含有するエチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）が有するエチレン単量体単位含有量は5～35質量%であり、酢酸ビニル単量体単位含有量は65～95質量%であることが好ましい。エチレン単量体単位が過多であると、フィルムが柔軟になり、フィルムの引張強度が低下する場合がある。一方、エチレン単量体単位が過少であると、フィルムの柔軟性が無くなったり、寒冷地で造膜しにくくなったりする場合がある。

[0019] 水溶性樹脂エマルジョンの製造方法は、特に限定されないが、例えば、水を主成分とする分散媒中に乳化剤とモノマーを添加し、攪拌させながらモノマーを乳化重合させることによって製造することができる。乳化剤としては、イオン性（カチオン性・アニオン性・双性）界面活性剤や非イオン性（ノニオン性）界面活性剤が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、アルキ

ルグリコシドのような低分子系界面活性剤、あるいはポリエチレングリコールやポリビニルアルコールのような高分子系界面活性剤が挙げられ、高分子系界面活性剤が好ましい。高分子系界面活性剤は、ポリビニルアルコールからなるものが特に好ましく、その平均重合度は例えば200～2500であり、400～2200が好ましく、500～2000がさらに好ましい。ポリビニルアルコールは、平均重合度が大きいほど乳化分散力が高まるので、所望の分散度のエマルジョンが得られるように、適切な平均重合度を有するポリビニルアルコールを使用すればよい。また、ポリビニルアルコールは、平均重合度が互いに異なる複数種類のものを組み合わせて使用してもよい。ポリビニルアルコールのケン化度は、特に限定されないが、例えば、70%以上であり、80～95%が好ましい。ケン化度が低すぎると極端に水への溶解性が低下し、特殊な溶解方法を用いなければ溶解できず、工業的には使用し難いからである。ポリビニルアルコールは、ケン化度が低いほど乳化分散力が高まるので、所望の分散度のエマルジョンが得られるように、適切なケン化度を有するポリビニルアルコールを使用すればよい。乳化剤は異なる複数種類のものを組み合わせて使用してもよい。乳化剤の添加量は、特に限定されないが、例えば、分散媒100質量部に対して0.5～20質量部であり、1から10質量部が好ましい。乳化剤は添加量が多いほど乳化分散力が高まるので、乳化剤の添加量は、所望の分散度のエマルジョンが得られるように、適宜調整される。

[0020] 水溶性高分子は、特に限定されず、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アミノメチルヒドロキシプロピルセルロース、アミノエチルヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体類；デンプン、カラギーナン、マンナン、アガロース、デキストラン、トラガント、ペクチン、グルー、アルギン酸又はその塩；ゼラチン；ポリビニルピロリドン；ポリアクリル酸又はその塩ポリメタクリル酸又はその塩；ポリアクリルアミド、

ポリメタクリルアミド等のアクリルアミド類；ヒアルロン酸及びその塩、コンドロイチン硫酸及びその塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンが例示され、複数種のを組み合わせて使用することもできる。また、水と混和するノニオン性界面活性剤も用いることができ、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類又はポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、オキシエチレン／オキシプロピレンブロックコポリマー等が例示される。

[0021] 水溶性高分子は、水溶性樹脂エマルジョンの製造の際に乳化剤として添加してもよいし、水溶性樹脂エマルジョンの製造後に添加してもよい。

[0022] エマルジョン組成物中の水溶性樹脂エマルジョンの含有量は、20～80質量部、水溶性高分子の含有量は、0～20質量部、水の含有量は、20～80質量部であることが好ましい。

水溶性樹脂エマルジョンが過少であると、土壌粒子を結着する力が低下して土壌流出防止効果が小さくなる場合がある。一方、水溶性樹脂エマルジョンが過多であると、粘度が高くなり、散布が困難になることがある。また、水溶性高分子が過多であると、フィルムの耐水性が低下して土壌流出防止効果が小さくなる場合がある。

[0023] エマルジョン組成物には、成膜助剤を添加してもよい。成膜助剤は、水溶性樹脂エマルジョンのポリマー粒子の融着を促進し、ポリマーによる均一な皮膜を形成させることを目的で配合される。成膜助剤の種類は、特に限定されず、エチレングリコールジエチルエーテル、ベンジルアルコール、ブチルセロソルブ、エステルアルコール、テキサノール等が例示され、複数種のを組み合わせて使用することもできる。

- [0024] 成膜助剤の添加量は、エマルジョン組成物100質量%中に含まれる成膜助剤は、0～5質量%とすることが好ましい。成膜助剤が過多であると、フィルムの強度が低下して土壌流出防止効果が小さくなる場合がある。
- [0025] エマルジョン組成物は、そのまま土壌流出防止材として使用してもよいが、水で希釈したり、腐植酸などを添加して土壌流出防止材とすることができる。
- [0026] 本発明のエマルジョン組成物を含む土壌流出防止材を土壌に散布する方法に特に制限はないが、例えば、小面積に散布する場合では、じょうろや動力散布機等を使用することができ、大面積を散布する場合ではハイドロシーダーやブームスプレーや等を使用することができる。また、散布された土壌流出防止材は粉粒状堆積物に、粉粒状堆積物の粉粒体と土壌流出防止材とからなる固結層を形成する役割を果たすとともに、固結層に流入した雨水を保持し、固結層下に存在する粉粒状堆積物へ流入する水量を少なくすることにより、粉粒状堆積物の崩れ、流出防止に効果を示しうる。また、固結層を形成することにより、粉塵発生の防止にも効果を示しうる。
- [0027] また、土壌流出防止材は、保護すべき面に対して単独で吹き付けてもよく、土壌を主体とし、種子、バーク堆肥、又は肥料などを混合した吹付資材に配合して吹付資材と共に保護すべき面に対して吹き付けてもよい。吹付資材を対象面に吹き付ける工法に特に制限はなく、例えば、種子散布工、客土吹付工、基材吹付工などを挙げることができ、あるいは、対象面が広大な場合には、ヘリコプターなどの航空機から実播して吹き付けることもできる。
- [0028] エマルジョン組成物によるフィルムの強度は、好ましくは1～20MPaであり、より好ましくは2～15MPaである。また、寒冷地での使用や柔軟性の観点からは、フィルム強度は、好ましくは3～5MPaである。フィルム強度の測定方法については後述する。

実施例

- [0029] 以下、本発明の実施例を説明する。以下の説明中で特に断りがない限り、「部」、「%」、「割合」は、それぞれ、「質量部」、「質量%」、「質量割

合」を意味する。

[0030] 1. エマルジョン組成物M1の製造例

攪拌機付きの高圧重合缶に、予め100部の純水に乳化剤としてポリビニルアルコール（デンカポバールB-05（鹼化度88mol%、平均重合度600、デンカ株式会社製）3.5部及びデンカポバールB-17（鹼化度88mol%、平均重合度1700、デンカ株式会社製）0.7部）及び界面活性剤（プルロニックL-64（株式会社ADEKA社製）0.2部）、助剤としてホルムアミジンスルフィン酸0.2部、酢酸ソーダ0.2部、硫酸第一鉄七水和物0.005部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム0.01部を溶解したものを投入後、攪拌下で酢酸ビニルモノマー34部及びエチレン23部を充填し、内液温度を55℃とした後、過硫酸アンモニウム水溶液を連続添加し、重合を行った。重合率が40%になった時点から、酢酸ビニルモノマー58部を5時間かけて分添した。さらに、重合率が70%になった時点から、エチレン15部を30分間かけて分添した。重合末期にt-ブチルヒドロパーオキサイド水溶液を添加し、未反応の酢酸ビニルモノマー量が2質量%未満になるまで重合を継続した。

重合後に残存するエチレンをパージし、生成したエマルジョン中の未反応の酢酸ビニルモノマーを減圧除去した結果、未反応の酢酸ビニルモノマーが0.5質量%以下のエマルジョン組成物M1を得た。エマルジョン組成物M1に含まれるエチレン-酢酸ビニル共重合体中のエチレン単量体単位含有量は29質量%であった。また、酢酸ビニルは71質量%であった。

[0031] 2. エマルジョン組成物M2の製造例

攪拌機付きの高圧重合缶に、予め100部の純水に乳化剤としてポリビニルアルコール（デンカポバールB-05（鹼化度88mol%、平均重合度600、デンカ株式会社製）2.5部及びデンカポバールB-17（鹼化度88mol%、平均重合度1700、デンカ株式会社製）2.5部）及び界面活性剤（エマルゲン1135S-70（花王株式会社製）1.0部）、助剤としてホルムアミジンスルフィン酸0.1部、酢酸ソーダ0.2部、硫酸第

一鉄七水和物 0.005 部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 0.01 部を溶解したものを投入後、攪拌下で酢酸ビニルモノマー 63 部及びエチレン 11 部を充填し、内液温度を 55℃とした後、過硫酸アンモニウム水溶液を連続添加し、重合を行った。重合開始時から 3 時間 30 分の間、酢酸ビニルモノマー 48 部を分添した。未反応の酢酸ビニルモノマー量が 2%未満になった時点で、残存するエチレンをパージし、EVA エマルジョンを得た。得られた EVA エマルジョン 100 部に対して、酢酸ビニルモノマーを 4 部、助剤としてホルムアミジンスルフィン酸 0.02 部、硫酸第一鉄七水和物 0.001 部を加え、30 分間攪拌しながら、温度を 55℃とした後、過硫酸カリウム水溶液を連続添加し、未反応の酢酸ビニルモノマー量が 1 質量%未満になるまで重合を継続した。

生成したエマルジョン中の未反応の酢酸ビニルモノマーを減圧除去した結果、未反応の酢酸ビニルモノマーが 0.5 質量%以下のエマルジョン組成物 M2 を得た。エマルジョン組成物 M2 に含まれるエチレン-酢酸ビニル共重合体中のエチレン単量体単位含有量は 11 質量%であった。また、酢酸ビニルは 89 質量%であった。

[0032] 3. エマルジョン組成物 M3 の製造例

攪拌機付きの高圧重合缶に、予め 100 部の純水に乳化剤としてポリビニルアルコール（デンカポバール B-05（鹼化度 88 mol%、平均重合度 600、デンカ株式会社製）3.5 部及びデンカポバール B-17（鹼化度 88 mol%、平均重合度 1700、デンカ株式会社製）0.7 部）及び界面活性剤（プルロニック L-64（株式会社 ADEKA 社製）0.2 部）、助剤としてホルムアミジンスルフィン酸 0.2 部、酢酸ソーダ 0.2 部、硫酸第一鉄七水和物 0.005 部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 0.01 部を溶解したものを投入後、攪拌下で酢酸ビニルモノマー 34 部及びエチレン 37 部を充填し、内液温度を 55℃とした後、過硫酸アンモニウム水溶液を連続添加し、重合を行った。重合率が 40%になった時点から、酢酸ビニルモノマー 58 部を 5 時間かけて分添した。さらに、重合率が 70%にな

った時点から、エチレン 24 部を 30 分間かけて分添した。重合末期に t -ブチルヒドロパーオキサイド水溶液を添加し、未反応の酢酸ビニルモノマー量が 2 質量%未満になるまで重合を継続した。

重合後に残存するエチレンをパージし、生成したエマルジョン中の未反応の酢酸ビニルモノマーを減圧除去した結果、未反応の酢酸ビニルモノマーが 0.5 質量%以下のエマルジョン組成物 M3 を得た。エマルジョン組成物 M3 に含まれるエチレン-酢酸ビニル共重合体中のエチレン単量体単位含有量は 40 質量%であった。また、酢酸ビニルは 60 質量%であった。

[0033] 4. エマルジョン組成物 M4 の製造例

攪拌機付きの反応容器に、予め 100 部の純水に乳化剤としてポリビニルアルコール（デンカポバール B-17（鹼化度 88 mol %、平均重合度 1700、デンカ株式会社製）5.5 部）を溶解したものを投入後、攪拌下で酢酸ビニルモノマー 3.3 部を添加し、内液温度を 70℃とした後、過硫酸アンモニウムを添加し、初期重合させた。次に、85℃に昇温し、酢酸ビニルモノマーを 63.3 部および過硫酸アンモニウム・炭酸ナトリウム水溶液を 3 時間連続滴下して乳化重合させた。その後、85℃で 1 時間熟成して、エマルジョン組成物 M4 を得た。エマルジョン組成物 M4 に含まれるエチレン-酢酸ビニル共重合体中のエチレン単量体単位含有量は 0 質量%であった。また、酢酸ビニルは 100 質量%であった。すなわち、エマルジョン組成物 M4 に含まれる水性樹脂は、実質的に酢酸ビニルのホモポリマーであった。

[0034] 5. エチレン単量体単位（Et）含有量の測定

エマルジョン組成物に含まれるエチレン-酢酸ビニル共重合体が有するエチレン単量体単位の含有量は、以下の方法により測定した。

（5-1）上述の方法で得られたエマルジョン組成物を 105℃で 3 時間乾燥させて乾固物を得た。

（5-2）得られた乾固物 15 mg を溶媒である重クロロホルム 1 mL に入れ、超音波式ホモジナイザー（タイテック株式会社製：VP-30）を用いて、乾固物を重クロロホルムに溶解させた。

(5-3) 得られた乾固物の重クロロホルム溶液を、プロトンNMR（ブルカージャパン株式会社製：A V A N C E - I I I）を使用し、酢酸ビニルとエチレンに由来するピーク強度を測定し、その積分値より算出した。このとき酢酸ビニル単量体単位の含有量も同時に算出した。測定条件は次のとおりである。

測定条件

観測核： ^1H

観測周波数：300MHz

測定溶媒：重クロロホルム

測定温度：25℃

[0035] 6. フィルム強度の測定

以下に示す方法でエマルジョン組成物のフィルム強度を測定した。

(6-1) エマルジョン組成物を水に溶解し（固形分：30質量%）、23℃、65%RHの恒温恒湿室で6日間養生し、フィルムを作製した。

(6-2) JIS規格の3号ダンベルを用いて、フィルムを打ち抜き、引張試験用の試験片を作製した。

(6-3) チャック間距離を7cm、引張速度を200mm/minとして、23℃、65%RHの環境下で引張試験を実施し、フィルムが破断したときの荷重を測定し、その値をフィルムの断面積で除した値をフィルム強度とした。

[0036] 7. 土壌流出量の測定

＜試験土壌の種類＞

土壌流出量の測定には、表1に示す粒度分布の赤土（石垣島にて採取）を試験土壌として使用した。赤土の粒度分布は以下の手順で測定した。

(7-1) 赤土を2mmのふるいにかけ、網目を通過した赤土3gと、水50gで懸濁液を作製した。

(7-2) レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-950（株式会社堀場製作所社製）を用い、(7-1)で作製した懸濁液の粒度分布を測定し

た。

[0037] [表1]

粒径	頻度 [%]
2 μ m以下	5. 3
2 μ m～20 μ m	59. 6
20 μ m～200 μ m	34. 3
200 μ m～2 mm	0. 8

[0038] <試験土壌の準備>

以下のとおり、充填容器に土壌を仕込み、土壌表面を転圧せずに刷毛を用いて平らに均した。表2に示すようエマルジョン組成物と成膜助剤と純水を用いて散布液中の固形分（水溶性樹脂エマルジョン、水溶性高分子、成膜助剤及び界面活性剤などの不揮発分）の濃度が5. 5質量%になるように調製した散布液を土壌流出防止材として散布し、養生した。

土壌の充填容器：プランター600E （内寸：幅17cm×奥行56cm×高さ16cm）

土壌の充填量：7. 0±0. 5kg／容器（転圧無し）

散布溶液散布前の土壌の含水率：10. 0%

散布方法：霧吹き

散布液全量の散布量：2000g／m²

成膜助剤の種類：CS-12（テキサノール：JNC株式会社製）

養生条件：23℃屋内（エアコンにより温度のみ管理）／1週間

[0039] <土壌流出量>

試験土壌の表面が10度の傾斜角度になるようにプランターを固定し、高さ2. 0mの位置から、水を土壌土表面全体に200mm／hで30分間散布した（装置：大起理化社 降雨装置DIK-6000）。水を散布している間にプランターの縁から流出した土壌を含む水を全量回収し、土壌と水を分離して、各々の質量を測定した。試験は1日ごとに降雨させ、5回繰り返して行い、5回分の積算量について、以下の式に基づいて表層流出土壌量を算出した。

土壌流出量 (g/m²) = 土壌の質量 (g) / プランターの開口面積 (m²)

[0040] 8. 最低造膜温度

最低造膜温度は、以下の方法により測定した。

(8-1) SUS板 (鏡面処理したSUS304 サイズ: 2.0×50×125mm) の表面をメタノールで脱脂処理し、温度T℃で3時間静置した。

(8-2) (8-1) で温度調整したSUS板に、塗布厚さ0.2mmになるようにエマルジョン組成物を塗布した。

(8-3) エマルジョン組成物を塗布したSUS板を温度T℃の条件下で3時間静置した。

(8-4) 造膜の有無を確認した。

(8-5) 造膜されていない場合は、温度Tを1℃上昇させた条件下で同様の手順を繰り返し造膜を確認した。

Tは、-10℃から開始し、1℃ずつ上昇させ、初めて造膜が確認された温度を最低造膜温度とした。

[0041] 実施例1においては、エマルジョン組成物M1を用いて最低造膜温度を測定した。T=-7℃においては、図1Aに示すように(8-3)での静置後も透明とならず造膜が確認できなかった。T=-3℃においては、図1Bに示すように(8-3)での静置後に透明となり造膜が確認できた。T=-3℃において初めて造膜が確認できたので、-3℃を最低造膜温度とした。実施例2～4及び比較例1～2においても同様に最低造膜温度を測定した。

[0042] [表2]

表2			実施例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
土壌流出防止材 の構成	エマルジョン組成物	種類	M1	M2	M1	M1	M3	M4
		EVA中のEt含有量(質量%)	29	11	29	29	40	0
	成膜助剤	添加量(質量%)	無	無	1	5	無	無
評価	最低造膜温度(℃)		-3	6	-4	-5	-6	15
	フィルム強度(MPa)		3.1	13.5	2.9	1.5	0.9	25.7
	土壌流出量(g/m ²)		27.7	11.2	30.1	38.8	51.1	9.8

[0043] 上述の実施例及び比較例より、以下が認められる。

最低造膜温度が -5°C ～ 10°C のエマルジョン組成物を用いた実施例1～4は、土壌流出防止性とフィルムの柔軟性と強度のバランスが良かった。

実施例1と、実施例3及び4の比較により、成膜助剤を添加することでフィルム強度と土壌流出量を調整することができた。

請求の範囲

- [請求項1] エマルジョン組成物であって、
最低造膜温度が -5°C ～ 10°C であり、
前記最低造膜温度は、 $2.0\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 125\text{ mm}$ の鏡面処理したSUS304板を前記最低造膜温度で3時間静置し、前記SUS板に、塗布厚さ 0.2 mm になるように前記エマルジョン組成物を塗布し、前記エマルジョン組成物を塗布した前記SUS板を前記最低造膜温度で3時間静置した場合に、造膜が確認される最低の温度である、
エマルジョン組成物。
- [請求項2] 水溶性樹脂エマルジョンと水溶性高分子を含む、請求項1記載のエマルジョン組成物。
- [請求項3] 前記水溶性樹脂エマルジョンが、酢酸ビニルに由来する構造単位を含む樹脂のエマルジョンである、請求項2に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項4] 前記水溶性樹脂エマルジョンが、エチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョンである、請求項2又は請求項3に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項5] 前記エチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョンが含有するエチレンー酢酸ビニル共重合体は、エチレン単量体単位を5～35質量%、酢酸ビニル単量体単位を65～95質量%有する、請求項4に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項6] 前記エチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョンを20～80質量部と、ポリビニルアルコールを0～20質量部と、水を20～80質量部を含む請求項4又は5に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項7] エマルジョン組成物100質量%中に、成膜助剤を0～5質量%含む請求項1～6の何れか1項に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物を含む土壤

流出防止材。

[図1]

エマルジョン組成物M1
測定温度-7℃

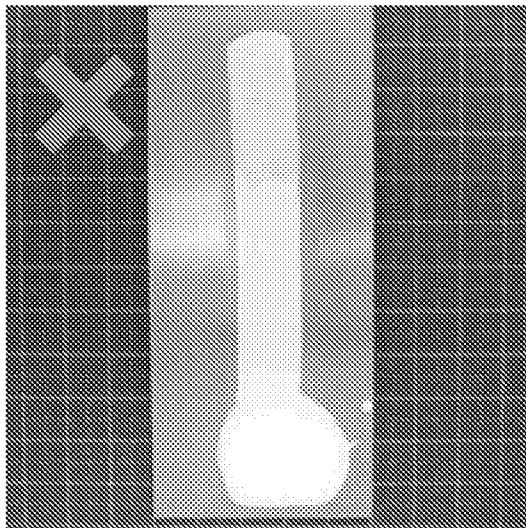


図1A

エマルジョン組成物M1
測定温度-3℃

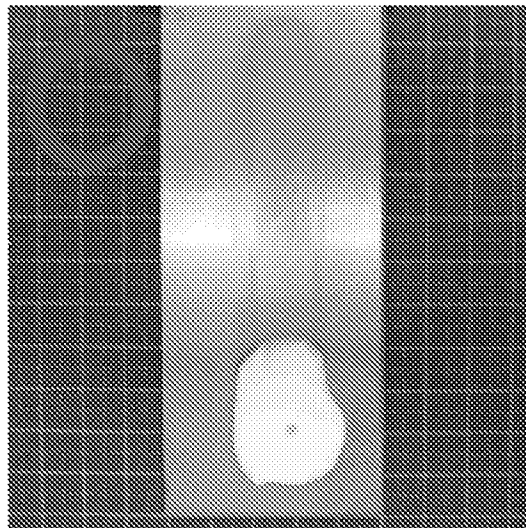


図1B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/016043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F 17/52 (2006.01) i; C09K 17/18 (2006.01) i; C09K 17/20 (2006.01) i
FI: B01F17/52; C09K17/20 H; C09K17/18 H

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01F17/52; C09K17/18; C09K17/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/204290 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 22 December 2016 (2016-12-22) claims 1-4, examples 1-14	1-8
X	JP 2009-13373 A (NICHIGO-MOWINYL CO., LTD.) 22 January 2009 (2009-01-22) claim 1, paragraph [0033], examples 1-3, 5-7	1-3, 7-8
X	JP 59-122623 A (SANYO KOKUSAKU PULP CO., LTD.) 16 July 1984 (1984-07-16) claim 1, page 2, upper right column, lines 4-8, example 1	1, 7-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 July 2021 (20.07.2021)

Date of mailing of the international search report
03 August 2021 (03.08.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/016043

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/204290 A1	22 Dec. 2016	US 2018/0148646 A1 claims 1-4, examples 1-14 CN 107709671 A TW 201710471 A	
JP 2009-13373 A	22 Jan. 2009	(Family: none)	
JP 59-122623 A	16 Jul. 1984	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01F 17/52(2006.01)i; C09K 17/18(2006.01)i; C09K 17/20(2006.01)i FI: B01F17/52; C09K17/20 H; C09K17/18 H														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01F17/52; C09K17/18; C09K17/20														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	WO 2016/204290 A1（デンカ株式会社）22.12.2016（2016 - 12 - 22） 請求項 1 - 4、実施例 1 - 14	1-8												
X	JP 2009-13373 A（ニチゴー・モビニール株式会社）22.01.2009（2009 - 01 - 22） 請求項 1、段落 0033、実施例 1 - 3、5 - 7	1-3, 7-8												
X	JP 59-122623 A（山陽国策パルプ株式会社）16.07.1984（1984 - 07 - 16） 請求項 1、2 頁右上欄 4 - 8 行、実施例 1	1, 7-8												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 参考文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 20.07.2021	国際調査報告の発送日 03.08.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 青鹿 喜芳 4V 4040 電話番号 03-3581-1101 内線 3480													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/016043

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2016/204290	A1	22.12.2016	US 2018/0148646 A1 請求項 1 - 4、実施例 1 - 1 4 CN 107709671 A TW 201710471 A	
JP	2009-13373	A	22.01.2009	(ファミリーなし)	
JP	59-122623	A	16.07.1984	(ファミリーなし)	