

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成17年1月20日(2005.1.20)

【公開番号】特開2003-138232(P2003-138232A)

【公開日】平成15年5月14日(2003.5.14)

【出願番号】特願2001-334735(P2001-334735)

【国際特許分類第7版】

C 0 9 J 109/00

C 0 8 G 18/62

C 0 9 J 175/14

【F I】

C 0 9 J 109/00

C 0 8 G 18/62

C 0 9 J 175/14

【手続補正書】

【提出日】平成16年2月19日(2004.2.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種または二種以上の不飽和単量体単位を有する重合体を分散質とし、1,2-グリコール結合を1.7モル%以上有するビニルアルコール系重合体を分散剤とする、エマルジョン粒子の平均粒子径が2μm以下である水性エマルジョン(A)、および多価イソシアネート化合物(B)からなる接着剤組成物。

【請求項2】

エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種または二種以上の不飽和単量体単位を有する重合体が、ビニルエステル系単量体単位およびエチレン単位を有する重合体である請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項3】

水性エマルジョン(A)100重量部(固形分換算)に対する多価イソシアネート化合物(B)の割合が1~100重量部である請求項1または2記載の接着剤組成物。

【請求項4】

水性エマルジョン(A)が、20で製膜して皮膜にし、アセトンおよび煮沸水で抽出した際の不溶分が40%以上であるという条件を満たすものである請求項1~3のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

本発明の接着剤組成物に用いられる水性エマルジョン(A)は、1,2-グリコール結合を1.7モル%以上有するビニルアルコール系重合体を分散剤とする。ビニルアルコール系重合体は、1,2-グリコール結合の含有量が1.7モル%以上であることが必要であ

り、より好ましくは1.8モル%以上、さらに好ましくは1.9モル%以上である。1,2-グリコール結合の含有量が1.7モル%未満の場合、後述する比較例1~2から明らかなように接着剤組成物の耐溶剤性が低下する。また、1,2-グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。

ここで、ビニルアルコール系重合体に含まれる1,2-グリコール結合の量は、NMRスペクトルを解析することにより求めることができる。

1,2-グリコール結合を1.7モル%以上有するビニルアルコール系重合体は、ビニルエステル系単量体を重合するに際し、重合器内にビニルエステル系単量体もしくは溶媒の蒸気を導入するか、または外部より非凝縮性気体を導入したのち、加圧し、反応液の沸点よりも高い温度でビニルエステル系単量体を重合し、得られるビニルエステル系重合体を定法にしたがってけん化することにより得ることができる。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0008】

ビニルエステル系単量体を重合するに際し、本発明の効果を損なわない範囲で、ビニルエステル系単量体と共に重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合してもよい。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、(無水)マレイン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合し、得られるビニルエステル系重合体をけん化することによって得られる末端変性されたビニルアルコール系重合体であっても用いることができる。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0018】

本発明の接着剤組成物は、水性エマルジョン(A)100重量部(固形分換算)に対して、多価イソシアネート化合物(B)を好ましくは1~100重量部、より好ましくは2~80重量部、さらに好ましくは3~50重量部で含有する。多価イソシアネート化合物の配合量が1重量部未満であると、常態接着強度、耐煮沸接着強度が低くなる懸念があり、一方、100重量部を超えると、多価イソシアネート化合物を配合した後における接着剤組成物のポットライフが短くなる懸念がある。

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0022】

本発明の接着剤組成物は被着体の種類に関係なく高い接着強度が得られることが特徴であり、木材種には特に制限はないが、例えば、カバ、ツガ、杉、ラワン、ケヤキ、ベルポック、ゴム、オークなどの木材種に好適に適用される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

製造例2

攪拌機、窒素導入口、開始剤導入口を備えた5L加圧反応槽に酢酸ビニル2940g、メタノール60gおよび酒石酸0.088gを仕込み、室温下に窒素ガスによるバブリングをしながら反応槽圧力を2.0MPaまで昇圧して10分間放置した後、放圧するという操作を3回繰り返して系中を窒素置換した。開始剤である2,2'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(V-40)をメタノールに溶解した濃度0.2g/L溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。次いで、上記の反応槽の内温を120℃に昇温した。このときの反応槽圧力は0.5MPaであった。上記の開始剤溶液2.5mLを反応槽に注入し、重合を開始した。重合中は重合温度を120℃に維持し、上記の開始剤溶液を10.0mL/hで連続添加しながら重合を実施した。重合中の反応槽圧力は0.5MPaであった。3時間後に冷却して重合を停止した。このときの固形分濃度は24%であった。次いで、30℃で減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液(濃度33%)を得た。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が25%となるよう調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液400g(溶液中のポリ酢酸ビニル100g)に、40℃で2.3g(ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位に対してモル比(MR)0.005)のアルカリ溶液(NaOHの10%メタノール溶液)と水1.4gを添加してけん化を行った。アルカリ添加後約20分で系がゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル1000gを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体のPVAにメタノール1000gを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られたPVAを乾燥機中70℃で2日間放置して乾燥PVA(PVA-2)を得た。得られたPVA(PVA-2)のけん化度は88モル%であった。また、重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比0.5でけん化して、粉碎したものを60℃で5時間放置してけん化を進行させた後、メタノールによるソックスレー洗浄を3日間実施し、次いで80℃で3日間減圧乾燥を行って精製PVAを得た。該PVAの平均重合度を常法のJIS K6726に準じて測定したところ1700であった。該精製PVAの1,2-グリコール結合量を500MHzプロトンNMR(JEOL GX-500)装置による測定から前述のとおり求めたところ、2.2モル%であった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

【表1】

		試験結果						耐 溶 剤 性	不溶 分 (%)
		PVA			力				
		1,2- ケ'リコール (モル%)	重合度	けん化度 (モル%)	常態 (kg/cm <sup>2</sup> )	煮沸繰返し (kg/cm <sup>2</sup> )	初期接着 (kg/cm <sup>2</sup> )	常態 (kg/cm <sup>2</sup> )	煮沸繰返し (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例1	PVA-1	2.2	1700	98	235	130	35	160	80
実施例2	PVA-2	2.2	1700	88	230	125	30	155	80
実施例3	PVA-3	2.5	1000	98	230	135	33	160	85
比較例1	PVA-4	1.6	1700	98.5	220	70	15	125	30
比較例2	PVA-5	1.6	1700	88	230	80	17	130	40