(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3574485号
(P3574485)
(45)発行日　平成16年10月6日(2004.10.6)　(24)登録日　平成16年7月9日(2004.7.9)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08L 29/04　C08L 29/04
C08J 3/12　C08J 3/12

請求項の数 1　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平7-1179
(22)出願日　平成7年1月9日(1995.1.9)
(65)公開番号　特開平8-188695
(43)公開日　平成8年7月23日(1996.7.23)
審査請求日　平成13年9月25日(2001.9.25)

(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　藤谷　拓視
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　寺田　和俊
大阪府大阪市北区梅田１丁目１２番３９号　株式会社クラレ内
(72)発明者　藤原　直樹
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　佐藤　寿昭
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリビニルアルコール系重合体微粒子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
イオン性のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）およびノニオン性の未変性ポリビニルアルコール系重合体（Ｂ）からなる平均粒径３０μｍ以下のポリビニルアルコール系微粒子。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、ポリビニルアルコール系重合体微粒子に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、一般的なポリビニルアルコール（以下、ＰＶＡと略記する）としては、平均粒径２００～１０００μｍのＰＶＡが工業生産されている。ＰＶＡは、造膜性および強度に優れていることから、紙用コーティング剤（クリアーコーティング剤、顔料コーティング剤）および紙用内添剤などの紙用改質剤；紙、木材および無機物などの接着剤；経糸糊剤などの各種用途に幅広く使用されている。通常、ＰＶＡは水溶液の形態で使用されているが、高剪断速度での塗工においては、粘度上昇（ダイラタンシー）、塗膜のスジ状化および塗工液の飛散などの問題が生じることから、小粒径のＰＶＡを用いた水性スラリー化の検討が行われてきた。一般的なＰＶＡよりも小粒径のＰＶＡの製造法としては、工業生産されたＰＶＡをジェットミルなどを用いて機械的に粉砕する方法（特開平２－２２５５０６号

：以下従来技術Ａと略記する）；工業生産されたＰＶＡのジメチルスルホキシド溶液を噴霧器を通すことにより、平均粒径１ｍｍ未満～数ｍｍの液滴を形成させた後、該液滴をＰＶＡの非溶媒に添加してＰＶＡを沈殿させる方法（特開平５－９８０２３号：以下従来技術Ｂと略記する）；工業生産されたＰＶＡのジメチルスルホキシド溶液をシリコーン油などの分散媒体中に分散させた油性分散液を、ＰＶＡの非溶媒に添加して撹拌することによりＰＶＡを沈殿させる方法（特開平５－９８０２４号：以下従来技術Ｃと略記する）；界面活性剤を用いて分散重合して得られた平均粒径０．０５～５０μｍのポリビニルエステルの非水性分散液中のポリビニルエステルをけん化する方法（英国特許１，１９９，６５１号：以下従来技術Ｄと略記する）が知られている。

【０００３】

しかしながら、従来技術Ａの方法では、平均粒径３～３０μｍのＰＶＡしか得られず、得られたＰＶＡを用いて調製した水性スラリーを加熱した場合に、ＰＶＡの溶解速度が小さいという問題があった。従来技術Ｂの方法では、得られたＰＶＡの粒径分布の範囲は１μｍ未満～１ｍｍ以上と大であることから、得られたＰＶＡを用いて調製した水性スラリーを加熱した場合に、ＰＶＡの溶解速度が小さいという問題があった。従来技術Ｃの方法では、得られたＰＶＡの粒径分布の範囲は０．１μｍ～１００μｍと大であることから、得られたＰＶＡを用いて調製した水性スラリーを加熱した場合にＰＶＡの溶解速度が小さいという問題があり、さらに、ＰＶＡの調整時にＰＶＡに付着したシリコーン油などの分散媒体を除去しにくいという問題があった。従来技術Ｄの方法では、得られたＰＶＡの粒径分布の範囲は０．０１μｍ～１００μｍと大であることから、得られたＰＶＡを用いて調製した水性スラリーを加熱した場合に、ＰＶＡの溶解速度が小さいという問題があり、さらに、分散重合時に界面活性剤を使用しているためにＰＶＡのバインダー力を低下させてしまうという問題があった。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、実質的に冷水不溶性であって水性分散液の状態が良好に維持され、かつ水性分散液を塗工後の乾燥過程においては、溶解して皮膜を形成する性質を有するＰＶＡ微粒子を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために鋭意検討した結果、イオン性のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）およびノニオン性の未変性ポリビニルアルコール系重合体（Ｂ）からなる平均粒径３０μｍ以下のポリビニルアルコール系微粒子を見いだし、本発明を完成するに至った。

【０００６】

次に本発明について詳細に説明する。

【０００７】

本発明のＰＶＡ系微粒子とは、１種以上のイオン性基を側鎖あるいは末端に有するＰＶＡ系重合体（Ａ）と、無変性ＰＶＡ等のノニオン性の未変性ＰＶＡ系重合体（Ｂ）とのブレンドによって構成されているものである。本発明のＰＶＡ微粒子は、平均粒径が３０μｍ以下であり、好ましくは１０μｍ以下、さらに好ましくは５μｍ以下、特に好ましくは１μｍ以下である。本発明のＰＶＡ微粒子の平均粒径の下限は、０．０１μｍ以上が好ましい。

【０００８】

本発明の微粒子を構成するイオン性のＰＶＡ系重合体（Ａ）は、分子内に少なくとも１種以上のイオン性基を含有するＰＶＡ系重合体であり、該イオン性基としては、カルボン酸（塩）、スルホン酸（塩）、リン酸（塩）などのアニオン性基、アミノ基の酸塩、四級アンモニウム塩などのカチオン性基、アミノ酸等の両性イオン基が挙げられる。これらイオン性基は、ＰＶＡ系重合体の主鎖、側鎖あるいは末端に存在するが、特に側鎖、末端あるいはその両方にイオン性基を有するＰＶＡ系重合体が好ましい。

【０００９】

側鎖にイオン性基を有する構造は、ビニルアルコールとイオン性あるいは酸性の単量体との共重合体が最も一般的であり、そのような単量体としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有単量体およびその塩、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、３－アクリルアミドプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸などのスルホン酸基含有単量体およびその塩、トリメチル－３－（１－アクリルアミド－１，１－ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、トリメチル－３－（１－アクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、１－ビニル－２－メチルイミダゾールおよびその四級化物などのカチオン性単量体などが挙げられる。末端にイオン性基を有する構造は、ＰＶＡの末端に２－カルボキシルエチルチイル基、３－スルホニルプロピルチイル基、２－［Ｎ－（１，１－ジメチルエタンスルホン酸）アミド］エチルチイル基、２－アミノエチルチイル基、２－［Ｎ－（プロピルトリメチルアンモニウムクロライド）アミド］エチルチイル基およびそれらの塩基等を有するものである。

【００１０】

イオン性のＰＶＡ系重合体中のイオン性基の含有量は、０．０５～１０モル％であり、好ましくは０．１～７モル％であり、特に好ましくは０．１５～５モル％である。イオン性基の含有量が多すぎるとイオン性基による親水性の向上と結晶化度の低下のため、良好なＰＶＡ微粒子を得ることができない。また、イオン性基の含有量が少なすぎると静電的な反発効果が減少し、ＰＶＡを微粒子化することが困難となる。イオン性のＰＶＡ系重合体の重合度は特に制限はないが、ＰＶＡ微粒子の物性の点から３００以上が好ましく、５００以上がさらに好ましく、７００以上が特に好ましい。イオン性のＰＶＡ系重合体の重合度の上限は３００００以下が好ましい。イオン性のＰＶＡ系重合体のけん化度は、特に制限はないが、ＰＶＡ微粒子を水性分散液とした時に、溶出を抑制するために９０モル％以上が好ましく、９５モル％以上がさらに好ましく、９８モル％以上が特に好ましい。

【００１１】

イオン性のＰＶＡ系重合体（Ａ）に併用するノニオン性の未変性ＰＶＡ系重合体（Ｂ）は、通常の未変性ポリビニルアルコール系重合体（完全けん化ＰＶＡ、部分けん化ＰＶＡ）が用いられる。

【００１２】

ノニオン性の未変性ＰＶＡ系重合体（Ｂ）の重合度としては、３００～３００００が好ましく、５００～２００００がさらに好ましく、７００～１００００が特に好ましい。ノニオン性の未変性ＰＶＡ系重合体（Ｂ）の重合度が小さすぎると、けん化後のＰＶＡ微粒子の水性スラリーの塗工後の物性の点で問題が生じ、重合度が大きすぎると、温水に対する溶解性の点で好ましくない。ノニオン性の未変性ＰＶＡ系重合体（Ｂ）のけん化度は、特に制限はないが、ＰＶＡ微粒子を水性分散液とした時に、溶出を抑制するために９０モル％以上が好ましく、９５モル％以上がさらに好ましく、９８モル％以上が特に好ましい。

【００１３】

イオン性のＰＶＡ系重合体（Ａ）とノニオン性の未変性ＰＶＡ系重合体（Ｂ）とのブレンド系で微粒子化した場合のイオン性基の含有量は、０．０１～３．５モル％が好ましく、０．０３～３モル％がより好ましく、０．０５～２．５モル％が特に好ましい。イオン性基の含有量が多すぎると、イオン性基による親水性の向上と結晶化度の低下のため、良好なＰＶＡ微粒子を得ることができない。また、イオン性基の含有量が少なすぎると、静電的な反発効果が減少し、ＰＶＡを微粒子化することが困難となる。本発明のイオン性のＰＶＡ系重合体（Ａ）とノニオン性の未変性ＰＶＡ系重合体（Ｂ）との配合割合としては、特に制限はないが、重量比（Ａ）／（Ｂ）が１／９９～９９／１が好ましく、２／９８～９０／１０がより好ましい。

【００１４】

本発明のＰＶＡ系重合体微粒子は、イオン性のポリ酢酸ビニル（以下、ＰＶＡｃと略記する）とノニオン性のＰＶＡｃ系重合体との混合物を低濃度下でけん化することによって調製することができる。引き続き熱処理を行い、必要に応じて媒体を水系に置換し、水性分

散液とすることができる。

【００１５】

けん化濃度は、けん化時に凝集がおこり粒径が粗大化することを抑制するために、１０重量％以下が好ましく、さらに好ましくは７重量％以下、特に好ましくは５重量％以下である。

【００１６】

けん化触媒としては、アルカリ触媒、酸触媒が挙げられ、従来から公知のものが使用可能である。アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、ナトリウムメチラートなどが挙げられ、酸触媒としては、硫酸、塩酸、ｐ－トルエンスルホン酸などが挙げられる。けん化の際、ＰＶＡｃ系重合体に対するけん化触媒のモル比が小さすぎると、けん化速度が低下し、効率的でなく、また、けん化触媒のモル比が大きすぎると、けん化時に生成する酢酸ナトリウムの除去が困難になるので、０．００５～０．５が好ましく、０．０１～０．２がより好ましく、０．０２～０．１が特に好ましい。けん化温度は、けん化速度の点から５～１５０℃であり、好ましくは１０～１２０℃であり、特に好ましくは２０～１００℃である。

【００１７】

けん化溶媒としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒のうち少なくとも１種を使用することがけん化速度の点から好ましい。また、析出するＰＶＡ系重合体に対して貧溶媒である範囲で、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒；ベンゼン、トルエン、クロロベンゼンなどの芳香族系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒／酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒などを添加してもよい。

【００１８】

けん化の際、系内に溶媒可溶である分散剤を添加してもよく、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなどのノニオン性界面活性剤；長鎖アルキルカルボン酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダなどのアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル化塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル化塩などのノニオニックアニオン性の界面活性剤；脂肪族アミン塩などのカチオン性界面活性剤；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリメチルビニルエーテルなどのノニオン性高分子分散剤などを使用することができる。

【００１９】

けん化反応後、ＰＶＡ系微粒子はデカンテーション、分液操作、遠心分離などの方法により液相反応媒体から分離、精製することができる。粉体で得られたＰＶＡ系微粒子は、通常の乾燥後、熱処理を行ったり、メタノールなどのＰＶＡに対して貧溶媒に再分散させて熱処理を行うことで実質的に冷水不溶性にすることができる。

【００２０】

熱処理の温度の下限は、結晶化度を上昇させ、実質的に冷水不溶性にするという点から、７０℃以上が好ましく、８０℃以上がさらに好ましく、１００℃以上が特に好ましい。熱処理の温度の上限は、熱処理時の凝集抑制と温水への溶解速度向上の点から、２００℃以下が好ましく、１８０℃以下がさらに好ましく、１６０℃以下が特に好ましい。尚、本発明において実質的に冷水不溶性とは、２０℃の水への溶解度が５０重量％以下、好ましくは２０重量％以下、さらに好ましくは１０重量％以下、特に好ましくは５重量％以下であることを意味する。

【００２１】

また、けん化反応後のＰＶＡ系微粒子の分散液をそのまま熱処理し、冷水不溶性化した後に水を添加し、けん化に用いた溶媒を留去すると乾燥課程を経ることなくＰＶＡ系微粒子

の水性スラリーを調整することが可能である。また、ＰＶＡ微粒子の水性スラリーに対して、ホモジナイザーあるいは超音波ホモジナイザーを用いて後処理をおこなうことにより、粒径の微小化および分散性のさらなる向上が可能となる。

【００２２】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。以下の実施例において特に断りのない限り、「％」および「部」はそれぞれ「重量％」および「重量部」を意味する。実施例における物性値は以下の方法により測定した。

【００２３】

（ＰＶＡ粒子の平均粒径）

ＰＶＡ微粒子をアセトン中に分散させ、電気泳動光散乱光度計（大塚電子（株）製、型式ＥＬＳ－８００）を用いて測定し、キュムラント法により算出した。

【００２４】

（ＰＶＡの重合度）

ＰＶＡを完全にけん化し、ＪＩＳ－Ｋ－６７２６により測定した。

【００２５】

（ＰＶＡ微粒子の温水溶解性）

ＰＶＡ微粒子を貧溶媒中で熱処理後、水を添加してから貧溶媒を留去することにより得られたＰＶＡ微粒子の５％水性スラリーについて、９０℃における溶解時間を測定した。

【００２６】

実施例１

メタノール２６４．７部中に、イタコン酸変性ポリ酢酸ビニル（重合度１３００、変性度０．５モル％）の濃度４０％のメタノール溶液１５．０部および無変性ポリ酢酸ビニル（重合度１６００、変性度０モル％）の濃度４０％のメタノール溶液１５．０部を加え、４０℃で均一溶液とする。いかり型撹拌機を用いて、３００ｒｐｍの撹拌下、水酸化ナトリウムの濃度１０％のメタノール溶液５．３部（ポリ酢酸ビニルに対するモル比０．１）を添加して、４０℃、１時間けん化反応を行うことによりＰＶＡ微粒子のメタノール分散液を得た。分散媒中の水酸化ナトリウムは酢酸０．８部を加えて中和を行った。ＰＶＡ微粒子のメタノール分散液は、遠心分離を３回繰り返すことで洗浄し、メタノールに再分散させ、オートクレーブ中で１５０℃の熱処理を行った。熱処理後、蒸留水を３２部添加し、メタノールを減圧留去することによりＰＶＡ微粒子の水性スラリーとした（固形分濃度３．２３％）。けん化条件を表１に、ＰＶＡ微粒子の水性スラリーの物性値を表２に示す。

【００２７】

実施例２～４

表１に示す条件に変更した以外は実施例１と同様にしてＰＶＡ微粒子を得た。けん化条件を表１に、ＰＶＡ微粒子の水性スラリーの物性値を表２に示す。

【００２８】

比較例１

メタノール２６４．７部中に無変性ポリ酢酸ビニル（重合度２０００）の濃度４０％のメタノール溶液３０．０部を加え、４０℃で均一溶液とする。いかり型撹拌機を用いて、３００ｒｐｍの撹拌下、水酸化ナトリウムの濃度１０％のメタノール溶液５．３部（ポリ酢酸ビニルに対するモル比０．１）を添加して、４０℃、１時間けん化反応を行うことによりＰＶＡ微粒子のメタノール分散液を得た。分散媒中の水酸化ナトリウムは０．８部の酢酸を加えて中和を行った。ＰＶＡ微粒子のメタノール分散液は、遠心分離を３回繰り返すことで洗浄し、メタノールに再分散させ、オートクレーブ中で１３０℃の熱処理を行った。熱処理後、蒸留水を３２部添加し、メタノールを減圧留去することによりＰＶＡ微粒子の水性スラリーとした（固形分濃度３．２３％）。けん化条件を表１に、ＰＶＡ微粒子の水性スラリーの物性値を表２に示す。

【００２９】

比較例２～３
表１に示す条件に変更した以外は比較例１と同様にしてＰＶＡ微粒子を得た。けん化条件を表１に、ＰＶＡ微粒子の水性スラリーの物性値を表２に示す。
【００３０】
【表１】

【００３１】
【表２】

	イオン性PVA(A)			ノニオン性PVA(B)			PVA配合割合(A)／(B)	けん化濃度(%)	熱処理(℃)、10分間
	単量体単位	変性度(モル%)	重合度	単量体単位	変性度(モル%)	重合度			
実施例1	IA	(側鎖)0.5	1300	—	0	1600	0.5 / 0.5	4	150
実施例2	AMPS-Na	(側鎖)3	1500	—	0	2000	0.3 / 0.7	2.5	130
実施例3	MAPTAC	(側鎖)1	1700	—	0	1500	0.5 / 0.5	3	130
実施例4	TMS-Na	(末端)	200	—	0	1700	0.2 / 0.8	3	120
比較例1	—	—	—	—	0	2000	0 / 1	4	130
比較例2	AMPS-Na	(側鎖)12	1200	—	—	—	1 / 0	5	150
比較例3	IA	(側鎖)0.01	500	—	0	1700	0.6 / 0.4	3	150

表中のイオン性単量体単位の略称は以下のとおり。

IA　　：イタコン酸

AMPS－Na：２－アクリルアミドーメチルプロパンスルホン酸ソーダ

MAPTAC　：トリメチルー３－(１－アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド

TMS－Na　：トリメチルスルホン酸ソーダ

40　30　20　10

	けん化度（モル%）	平均粒径（μm）	温水溶解性（秒）	冷水溶解性（%）
実施例1	99.2	4.8	61	1以下
実施例2	97.9	0.7	17	1以下
実施例3	98.9	1.8	29	1以下
実施例4	99.7	3.2	38	1以下
比較例1	99.1	31.3	125	1以下
比較例2	98.2	108.8	80	100
比較例3	93.1	82.4	210	1以下

【００３２】
【発明の効果】
本発明によると、実質的に冷水不溶性であり、水性スラリーの良好な状態が維持され、該水性スラリーは良好な粘度特性を有し、かつ水性スラリーを塗工後の乾燥課程においては溶解して皮膜を形成する性質を有するＰＶＡ微粒子が提供される。本発明のＰＶＡ微粒子、特にＰＶＡ微粒子の水性スラリーは、紙用コーティング剤、繊維用糊剤、接着剤などに様々な分野に応用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　丸山　均
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　中島　庸子

(56)参考文献　特開平０６－０５７０６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０４７８７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３３１３３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３０２００２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２７７４８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０９３００９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08L 29/04
C08J　3/12