(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3544032号
(P3544032)
(45)発行日　平成16年7月21日(2004.7.21)　(24)登録日　平成16年4月16日(2004.4.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 29/04	C08L 29/04
C04B 24/26	C04B 24/26
C08K 3/26	C08K 3/26

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平7-128012
(22)出願日　平成7年5月26日(1995.5.26)
(65)公開番号　特開平8-319393
(43)公開日　平成8年12月3日(1996.12.3)
審査請求日　平成14年3月22日(2002.3.22)

(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　長尾　昌浩
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

審査官　中島　庸子

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粉末１００重量部に対して石灰質粉末を２重量部以上含有し、該ポリビニルアルコール系粉末の４０℃の水への溶出率が２％以下であるポリビニルアルコール系重合体組成物。
【請求項２】
ポリビニルアルコール系重合体粉末と石灰質粉末の混合物を８０℃以上の温度で１０分間以上エージングすることを特徴とする請求項１記載のポリビニルアルコール重合体組成物の製造方法。
【請求項３】
ポリビニルアルコール系重合体粉末と石灰質粉末の混合物を８０℃未満の温度で１日間以上エージングすることを特徴とする請求項１記載のポリビニルアルコール重合体組成物の製造方法。
【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組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、一般にポリビニルアルコール系重合体（以下ＰＶＡと略する）としては平均粒径２

００～１０００μｍの粉末状ＰＶＡが工業的に生産されている。
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；およびセメントなど無機質成形物やモルタル用改質剤など各種用途に幅広く使用されている。

【０００３】
通常ＰＶＡは水溶液の形態で使用されるが、高剪断速度での塗工においては粘度上昇，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の検討が行われてきた。また、一方で、セメントのような無機質成形物の製造方法に代表される抄造方法においては水性スラリー中のＰＶＡ粒子からＰＶＡが液相部へ溶出し、成形物中への歩留まりが悪くなったり、排水へＰＶＡが流出するなどの問題が生じる。

【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（または温水）には不溶であって、溶出率が極めて少なく、且つ熱水に対しては速やかに溶解するＰＶＡ系重合体粉末と、石灰質粉末とからなるＰＶＡ系重合体組成物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をした結果、ＰＶＡ系粉末１００重量部に対して石灰質粉末を２重量部以上含有し、該ＰＶＡ系粉末の４０℃の水への溶出率が２％以下であるＰＶＡ系重合体組成物を見いだし、本発明を完成させた。
以下、本発明を詳細に説明する。

【０００６】
本発明のＰＶＡ系重合体組成物はＰＶＡ系粉末１００重量部に対して石灰質粉末が２重量部以上含有されていることが必要である。石灰質粉末が２重量部より少ないと、ＰＶＡ系粉末の冷水への溶出率の低減に関する効果が充分に発現しないため好ましくない。冷水への溶出率の低減の観点から、石灰質粉末の含有量の下限の好適な範囲は１０重量部以上が好ましく、５０重量部以上がより好ましく、１００重量部以上が最も好ましい。石灰質粉末の含有量の上限には特に制限はないが、１００００重量部以下が好ましく、１０００重量部以下がより好ましい。
本発明における石灰質粉末とは、普通ポルトランドセメント，生石灰、消石灰などの中から１種以上が用いられる。この際に、シリカ質粉末を本発明の特徴を損なわない範囲で添加してもよい。

【０００７】
本発明に使用されるＰＶＡはその製法に特に制限はない。一般には、ポリビニルエステルの加水分解あるいはアルコリシスによって製造される。ポリビニルエステルとしては、ビニルエステルの単独重合体、２種以上のビニルエステルの共重合体およびビニルエステルと他のエチレン性不飽和単量体との共重合体が含まれる。ここで、ビニルエステルとしては、ギ酸ビニル，酢酸ビニル，プロピオン酸ビニル，バーサティック酸ビニル，ピバリン酸ビニル等が使用できるが、その中でも工業的には安価な酢酸ビニルが一般的に用いられる。本発明に用いられるＰＶＡは、他の単量体と共重合を行ってもよく、また連鎖移動剤を使用してポリマー末端を修飾したものも使用できる。ビニルエステルと共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、ビニルエステルと共重合可能なものであれば特に制限はなく、α－オレフィン，ハロゲン含有単量体，カルボン酸含有単量体，（メタ）アクリル酸エステル，ビニルエーテル，スルホン酸基含有単量体，アミド基含有単量体，アミノ基含有単量体，第４級アンモニウム塩基含有単量体，シリル基含有単量体，水酸基含有単量体，アセチル基含有単量体等が挙げられる。

【０００８】
本発明におけるＰＶＡの重合度および鹸化度には制限は無く、目的に応じて最適な鹸化度

および重合度に設定されたものを使用することができる。
重合度の好適な範囲は５００～２００００であり、これより低いと冷水での溶出が多くなり、これより高いと熱水での溶解性が悪くなる等の問題が生じる。重合度のより好適な範囲は１０００～１８０００であり、１５００～８０００が最も好ましい。
鹸化度の好適な範囲は８０～１００モル％であり、８０モル％より低いと冷水で溶出が多くなったり、熱水に不溶になる等の問題が生じる。鹸化度のより好適な範囲は８８～１００モル％であり、９５～１００モル％が最も好ましい。
【０００９】
本発明におけるＰＶＡの形状に制限はないが、粒子径がＪＩＳ標準ふるいで３２メッシュパスであること、すなわち、最大粒径がＪＩＳ標準ふるい３２メッシュパス（５００μｍ以下）であることが好ましい。３２メッシュパスより大きい粗粒の場合には、熱水での溶解性が悪くなったり、成形物に添加した場合に成形物に欠陥を生じ、強度の低下や外観が悪化する等の悪影響を及ぼしたり、ＰＶＡを添加することによるバインダー効果や改質効果が充分に発現しないなどの問題が生じ好ましくない。
最大粒径は４２メッシュパス（３５０μｍ以下）がより好ましく、さらには６０メッシュパス（２５０μｍ以下）が最も好ましい。
一方、粒径が極めて小さくなると低温（冷水または温水）での溶出が多くなる等の問題が生じ、あまり好ましくない。最小粒径は３５０メッシュオン（４４μｍ以上）が好ましく、２００メッシュオン（７５μｍ以上）がより好ましく、１４０メッシュオン（１０６μｍ以上）が最も好ましい。
【００１０】
上記の粒子径に調節する方法には制限はなく、例えば、乾式粉砕，湿式粉砕，ジェットミル等を用いて機械的に粉砕する方法やＰＶＡ水溶液をスプレードライすることによって得る方法、ＰＶＡ溶液を非溶媒に添加してＰＶＡを沈殿する方法等がある。これらの中でも乾式粉砕や湿式粉砕のような機械的粉砕方法がそのプロセスの簡便さから好んで用いられている。
【００１１】
本発明のＰＶＡ系重合体組成物の製造方法としては、ＰＶＡ粉末と石灰質粉末を混合した後、エージングすることが好ましい。
エージング条件としては、下記の条件が好ましい。
（１）エージング温度が８０℃未満の場合には、１日間以上行うことが必要である。エージング時間の好適な範囲は、温度条件によっても異なるが、２日間以上が好ましく、１０日間以上がより好ましい。また室温付近以下の温度でエージングを行う場合には、３０日間以上エージングすることが好ましい。エージング温度の下限には制限はないが、冷水に対する溶出率を低減する目的からは１０℃以上が好ましい。
（２）エージング温度が８０℃以上の場合には、１０分間以上行うことが必要である。この際のエージング温度の上限には特に制限はないが、ＰＶＡの熱劣化等の観点から、３００℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましい。エージング時間の上限には特に制限はなく、エージング温度における最適な時間を設定できる。しかし、ＰＶＡの熱劣化などの観点から２０日間以下であることが好ましい。
（３）上記の（１）と（２）の条件を併用する条件も可能である。
上記の（１）～（３）のエージング方法に制限はなく、ロータリーキルンのような撹拌下で行ってもよいし、静置下で行ってもよい。
【００１２】
本発明のＰＶＡ組成物の特徴は、比較的低温の水に分散させた時にＰＶＡの溶出が極めて少なく、且つ熱水での溶解性が良好なことにある。
低温での溶出率は、４０℃の水に分散させた時に、２．０％以下であることが必要であり、１．０％以下がより好ましく、最も好ましくは０．８％以下である。低温での溶出率が２．０％よりも大の場合には、ＰＶＡ粒子を含む水性スラリーを抄造方法などによって成形する際の歩留まりの低下や濾液中にＰＶＡが混入することによって排水処理が必要にな

る等の問題が生じる。
熱水での溶解性には特に制限はないが、７０℃の水に５０％以上溶解することが好ましく、８０％以上溶解することがより好ましく、９０％以上溶解することが最も好ましい。７０℃における溶解率が５０％未満の場合には、ＰＶＡを添加することによるバインダー効果や改質効果が低下し、好ましくない。
【００１３】
本発明において溶出率（溶解率）とは、下記の式で導き出されるものである。
溶出率、溶解率（％）＝｛（水相に溶出また溶解したＰＶＡの重量）÷（水に分散させたＰＶＡの重量）｝×１００
【００１４】
本発明において、本発明の特徴を損なわない範囲で、酸化防止剤，紫外線吸収剤，滑剤，着色剤，熱安定剤，可塑剤，防腐剤，防かび剤，ＰＶＡに対する凝集剤やゲル化剤，無機塩類，繊維質材料，無機鉱物，あるいは他の高分子化合物を加えて使用してもよい。
【００１５】
本発明のＰＶＡ組成物は、実質的に冷水（または温水）には不溶であって、溶出率が極めて少なく、且つ熱水に対しては速やかに溶解するＰＶＡ系重合体粉末と、石灰質粉末とからなる組成物であり、セメントなど無機質成形物やモルタル用改質剤など各種用途に有用である。
【００１６】
【実施例】
以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例によりなんら制限されるものではない。尚、以下で「部」および「％」は特に断りのない限り、それぞれ「重量部」および「重量％」である。
実施例に示す物性値は以下の方法により測定した。
［低温溶出率］
４０℃の水４００ｇにＰＶＡの濃度が２％となるように分散させ、３０分間撹拌した後、ガラス繊維濾紙（アドバンテック　ＧＡ－１００）を使用し吸引濾過した濾液のＰＶＡ濃度を測定し、下記の式に基づき溶出率を測定した。
溶出率（％）＝｛（濾液のＰＶＡ濃度）÷（仕込みＰＶＡが完溶したときの濃度）｝×１００
［熱水溶解率］
水温が７０℃であること以外は上記の低温溶出率の測定方法と同じ。
［粒子径］
ＪＩＳ標準ふるいで１時間振盪し、目的とする最大粒径と最小粒径の範囲のＰＶＡ粒子を得た。
【００１７】
実施例１
平均重合度１７５０，鹸化度９９．７モル％のポリビニルアルコールを粉砕し、ＪＩＳ標準ふるいで８０メッシュパス～２００メッシュオンのＰＶＡ粒子を分級した。該ＰＶＡ粒子１００重量部に対して普通ポルトランドセメント１００重量部を均一に混合し、１２０℃で３０分間，室温（以下ＲＴと略する）で３０日間エージングしてＰＶＡ組成物を得た。
このＰＶＡ組成物の低温溶出率と熱水溶解率を表１に示す。
【００１８】
実施例２
エージング条件が７０℃で１０日間，室温で１５日間であること以外は、実施例１と同じ方法でＰＶＡ組成物を得た。
このＰＶＡ粒子の低温溶出率と熱水溶解率を表１に示す。
【００１９】
実施例３

エージング条件が３０℃で６０日であること以外は実施例１と同じ方法でＰＶＡ組成物を得た。
このＰＶＡ粒子の低温溶出率と熱水溶解率を表１に示す。
【００２０】
実施例４
実施例１と同じＰＶＡを使用し、粒径がＪＩＳ標準ふるいで８０メッシュパス～２００メッシュオンのＰＶＡ粒子を分級した。該ＰＶＡ粒子１００重量部に対して普通ポルトランドセメント５０重量部を均一混合し、１４０℃で３０分間，さらに室温で２時間エージングした。
このＰＶＡ粒子の低温溶出率と熱水溶解率を表１に示す。
【００２１】
比較例１
平均重合度１７５０，鹸化度９９．７モル％のポリビニルアルコールを粉砕し、ＪＩＳ標準ふるいで８０メッシュパス～２００メッシュオンのＰＶＡ粒子を分級してＰＶＡ粉末を得た。
このＰＶＡ粒子の低温溶出率と熱水溶解率を表１に示す。
【００２２】
比較例２
平均重合度１７５０，鹸化度９９．７モル％のポリビニルアルコールを粉砕し、ＪＩＳ標準ふるいで８０メッシュパス～２００メッシュオンのＰＶＡ粒子を分級し、１２０℃で３０分間熱処理しＰＶＡ粉末を得た。
このＰＶＡ粉末の低温溶出率と熱水溶解率を表１に示す。
【００２３】
比較例３
エージングを７０℃で２時間行ったこと以外は、実施例１と同じ方法でＰＶＡ組成物を得た。
このＰＶＡ粉末の低温溶出率と熱水溶解率を表１に示す。
【００２４】
比較例４
ポルトランドセメントがＰＶＡ１００重量部に対して１重量部であること以外は、実施例１と同じ方法でＰＶＡ組成物を得た。
このＰＶＡ粉末の低温溶出率と熱水溶解率を表１に示す。
【００２５】
【表１】

	組成								エージング（温 x 期）	物性	
	PVA粉末					石灰質粉末				低温溶出率 (%)	熱水溶解率 (%)
	重合度	鹸化度 (モル%)	粒子径[1] 最大	粒子径[1] 最小	量 (重量)	種類	量 (重量)				
実施例1	1750	99.7	80	200	100	普通ポルトランドセメント	100	120℃ x 30min → R.T. x 30day		1.3	100
2	1750	99.7	80	200	100	普通ポルトランドセメント	100	70℃ x 10day → R.T. x 15day		1.9	100
3	1750	99.7	80	200	100	普通ポルトランドセメント	100	30℃ x 60day		1.8	100
4	1750	99.7	80	200	100	普通ポルトランドセメント	50	140℃ x 30min → R.T. x 2hr		0.8	100
比較例1	1750	99.7	80	200	100	----------	0	--- --		4.3	100
2	1750	99.7	80	200	100	----------	0	120℃ x 30min		2.8	100
3	1750	99.7	80	200	100	普通ポルトランドセメント	100	70℃ x 2hr		4.1	100
4	1750	99.7	80	200	100	普通ポルトランドセメント	1	120℃ x 30min → R.T. x 30day		2.5	100

[1] JIS標準ふるいによるメッシュ

【００２６】

【発明の効果】

本発明のＰＶＡ系重合体組成物は、実質的に冷水（または温水）には不溶であって溶出率が極めて少なく、且つ熱水に対しては速やかに溶解するＰＶＡ系重合体粉末と石灰質粉末とからなり、セメントなど無機質成形物やモルタル用改質剤など各種用途に有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭４４－００２５７７（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０６－２０７０７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２４００８９（ＪＰ，Ａ）
特開平６－２７１３６８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－１７２１８（ＪＰ，Ａ）
特開平４－１８７５５２（ＪＰ，Ａ）
特開平６－３２９４５７（ＪＰ，Ａ）
特開平３－１９３６５１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１１８６３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 29/04
C04B 24/26
C08K 3/26