(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6073733号
(P6073733)
(45)発行日　平成29年2月1日(2017.2.1)　(24)登録日　平成29年1月13日(2017.1.13)

(51)Int.Cl.		F I	
C09J 131/04	(2006.01)	C09J	131/04
C09J 11/06	(2006.01)	C09J	11/06
C09J 11/08	(2006.01)	C09J	11/08

請求項の数 1　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2013-79034(P2013-79034)
(22)出願日　平成25年4月4日(2013.4.4)
(65)公開番号　特開2014-201661(P2014-201661A)
(43)公開日　平成26年10月27日(2014.10.27)
審査請求日　平成27年11月30日(2015.11.30)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(74)代理人　100120329
弁理士　天野　一規
(74)代理人　100159499
弁理士　池田　義典
(74)代理人　100158540
弁理士　小川　博生
(74)代理人　100106264
弁理士　石田　耕治
(74)代理人　100176876
弁理士　各務　幸樹
(74)代理人　100177976
弁理士　根木　義明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性エマルジョン型接着剤の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリビニルアルコール（Ｃ）を重合安定剤として用い、酢酸ビニルを含む単量体の水性媒体中での（共）重合により酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）を含む水性エマルジョンを得る工程、
上記水性エマルジョンに、炭素数７～２９の分岐アルコキシ基（R^1）と、カルボキシル基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、硫酸基又はその塩、及びポリオキシアルキレン基から選ばれる基（X^1）とを有する界面活性剤（Ｂ）を添加する工程、及び
上記水性エマルジョンに、ポリビニルアルコール（Ｃ）を添加する工程
を有する水性エマルジョン型接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水性エマルジョン型接着剤及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来より、建材、加工紙、撥水ダンボール等の接着剤として、ポリ酢酸ビニル系エマルジョンを主体にした接着剤が好適に使用されているが、特に低温での接着性の向上を目的

としてトルエン、キシレン等の環境や人体に対して好ましくない有機溶剤を含有させている。そのため、これらの有機溶媒を含有させない技術として、ポリ酢酸ビニル系エマルジョンと水性ポリウレタンエマルジョンとを必須成分として、アジピン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチルのうちの少なくとも１種を含有させたプラスチックオーバーレイ用接着剤が開示されている（特開平１１－２０９７２２号公報参照）が、低温接着性が不十分となる場合がある。

【０００３】

そこで、トルエン等を含有させずに、低温接着性を向上させ、加えて耐熱性を有し、かつ低臭気である水性接着剤として、エチレン－酢酸ビニル系共重合体エマルジョンに、低温接着性の改良剤としてアジピン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジメチルのうちの少なくとも１種を特定量添加したものが提案されている（特開２００２－１２１５１８号公報参照）。

【０００４】

しかしながら、上記従来の接着剤では、低温接着性、耐熱性及び低臭気性について市場の要求を十分満足しているとは言い難く、改善が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開平１１－２０９７２２号公報

【特許文献２】特開２００２－１２１５１８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、上述の事情に基づいてなされたものであり、低温接着性及び耐熱性に優れると共に低臭気である接着剤の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

上記課題を解決するためになされた発明は、

酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）、並びに

炭素数７～２９の分岐アルキル基又は炭素数７～２９の分岐アルコキシ基（R^1）と、カルボキシル基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、硫酸基又はその塩、及びポリオキシアルキレン基から選ばれる基（X^1）とを有する界面活性剤（Ｂ）

を含む水性エマルジョンからなり、

上記酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）１００質量部に対する上記界面活性剤（Ｂ）の含有量が、０．１質量部以上３０質量部以下である水性エマルジョン型接着剤である。

【０００８】

当該水性エマルジョン型接着剤は、水性エマルジョンに上記特定構造の界面活性剤（Ｂ）を特定量含むことで、低温接着性及び耐熱性により優れると共に低臭気とすることができる。当該水性エマルジョン型接着剤の水性エマルジョンが上記特定の界面活性剤（Ｂ）を含むことで、上記効果を奏する理由は必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察される。すなわち、界面活性剤（Ｂ）は、疎水性のR^1と親水性のX^1とを有する。疎水性のR^1が上記特定の分岐アルキル基又は分岐アルコキシ基であることで、分散質である酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）の基材への濡れ性を適度に制御することができる。その結果、当該水性エマルジョン型接着剤は低温接着性及び耐熱性に優れると考えられる。また、当該水性エマルジョン型接着剤は、トルエン等の有機溶媒を含有しないので、低臭気とすることができる。

【０００９】

当該水性エマルジョン型接着剤は、さらにポリビニルアルコール（Ｃ）を含むことが好ましい。ポリビニルアルコール（Ｃ）は、重合安定剤又は重合後の後添加処理剤として機

能すると考えられ、その結果、当該水性エマルジョン型接着剤は、低温接着性及び耐熱性により優れると共により低臭気とすることができる。

【００１０】

本発明の水性エマルジョン型接着剤の製造方法は、

ポリビニルアルコール（Ｃ）を重合安定剤として用い、酢酸ビニルを含む単量体の水性媒体中での（共）重合により酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）を含む水性エマルジョンを得る工程、及び

上記水性エマルジョンに界面活性剤（Ｂ）を添加する工程

を有する。

【００１１】

本発明の水性エマルジョン型接着剤の製造方法によれば、ポリビニルアルコール（Ｃ）を重合安定剤として用い、酢酸ビニルを含む単量体の水性媒体中での重合により酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）を含む水性エマルジョンを得、この水性エマルジョンに界面活性剤（Ｂ）を添加することで、低温接着性及び耐熱性に優れると共に低臭気の水性エマルジョン型接着剤を容易かつ確実に製造することができる。

【００１２】

上記水性エマルジョンに、ポリビニルアルコール（Ｃ）を添加する工程

をさらに有することが好ましい。

【００１３】

当該製造方法によれば、上記水性エマルジョンに、さらにポリビニルアルコール（Ｃ）を後添加処理剤として添加することで、低温接着性及び耐熱性により優れると共により低臭気の水性エマルジョン型接着剤を容易かつ確実に製造することができる。

【発明の効果】

【００１４】

以上説明したように、本発明の水性エマルジョン型接着剤は、低温接着性及び耐熱性に優れると共に低臭気である。従って、本発明の水性エマルジョン型接着剤は、木材とプラスチック、紙とプラスチック、無機質材料とプラスチック、金属と紙等用の接着剤に限らず、木工用、紙包装用、一般用等としても好適に用いられる。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

＜水性エマルジョン型接着剤＞

本発明の水性エマルジョン型接着剤は、酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）及び界面活性剤（Ｂ）を必須成分として含む。また、当該水性エマルジョン型接着剤は、ポリビニルアルコール（Ｃ）を含むことが好ましい。以下、各成分を詳説する。

【００１６】

＜酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）＞

酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）は、酢酸ビニルを含む単量体を水性媒体中で（共）重合して得られる。上記酢酸ビニルを含む単量体としては、酢酸ビニル単独、エチレンと酢酸ビニルとの併用又は酢酸ビニルと（メタ）アクリル酸エステルの併用であって、酢酸ビニルが６０質量％以上であるものがより好ましい。当該水性エマルジョン型接着剤の水性エマルジョンは、酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）を分散質として含む。

【００１７】

＜界面活性剤（Ｂ）＞

界面活性剤（Ｂ）は、炭素数７～２９の分岐アルキル基又は炭素数７～２９の分岐アルコキシ基（R^1）と、カルボキシル基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、硫酸基又はその塩、及びポリオキシアルキレン基から選ばれる基（X^1）とを有する界面活性剤である。

界面活性剤（Ｂ）は、疎水性のR^1と親水性のX^1とを有する。疎水性のR^1が上記特定の分岐アルキル基又は分岐アルコキシ基であることで、当該水性エマルジョン型接着剤は、低温接着性及び耐熱性に優れると共に低臭気となる。

【００１８】
上記X^1としては、カルボキシル基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、硫酸基又はその塩、ポリオキシアルキレン基が好ましく、スルホン酸基の塩、硫酸基又はその塩、ポリオキシアルキレン基がより好ましい。ここで、上記それぞれの塩におけるカウンターカチオンとしては、例えばナトリウム、カリウム等のアルカリ金属のカチオン；カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属のカチオン；アンモニウムイオン等が挙げられる。これらの中で、入手容易性の観点から、ナトリウムカチオンが好ましい。上記X^1が、このような特定の基であることで、当該水性エマルジョン型接着剤は低温接着性及び耐熱性により優れると共により低臭気とすることができる。
【００１９】
上記R^1で表される炭素数７～２９の分岐アルキル基としては、例えば２－エチルヘキシル基、２－ヘキシルオクチル基、２－ヘキシルデシル基等が挙げられる。
上記R^1で表される炭素数７～２９の分岐アルコキシ基としては、例えば、２－エチルヘキシルオキシ基、２－ヘキシルオクチルオキシ基、２－ヘキシルデシルオキシ基等が挙げられる。
【００２０】
上記R^1の炭素数としては、７～２４が好ましく、７～２０がより好ましく、８～１８がさらに好ましく、１２～１８が特に好ましい。R^1の炭素数を上記範囲とすることで、当該水性エマルジョン型接着剤は低温接着性及び耐熱性により優れると共により低臭気とすることができる。
【００２１】
界面活性剤（Ｂ）がR^1及びX^1をそれぞれ１つずつ有している場合、界面活性剤（Ｂ）としては、R^1－X^1で表される化合物が好ましい。
【００２２】
界面活性剤（Ｂ）が複数のR^1又はX^1を有している場合、界面活性剤（Ｂ）はそれらの連結基（Ｒ’）を有することができる。連結基としては、鎖状炭化水素基、芳香族炭化水素基、エステル基、これらを組み合わせた基等が挙げられる。上記連結基の炭素数としては、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましい。
【００２３】
界面活性剤（Ｂ）としては、２－エチルヘキシル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン２－エチルヘキシルエーテル、ジ２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウムが好ましい。
【００２４】
界面活性剤（Ｂ）の含有量としては、酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）１００質量部に対し、）０．１質量部以上３０質量部以下であることが必要であり、０．１質量部以上２０質量部以下がより好ましく、０．２質量部以上１５質量部以下がより好ましい。界面活性剤（Ｂ）の含有量を上記範囲とすることで、当該水性エマルジョン型接着剤は、低温接着性及び耐熱性により優れると共により低臭気とすることができる。
【００２５】
＜ポリビニルアルコール（Ｃ）＞
ポリビニルアルコール（Ｃ）としては、酢酸ビニルを含む単量体の水性媒体中での（共）重合の際に重合安定剤として用いられるポリビニルアルコール（Ｃ１）、酢酸ビニルを含む単量体の水性媒体中での（共）重合により得られる水性エマルジョンに後添加されるポリビニルアルコール（Ｃ２）等が挙げられる。ポリビニルアルコール（Ｃ１）とポリビニルアルコール（Ｃ２）はそれぞれ単独で用いてもよいし併用してもよいが、併用することが好ましい。
【００２６】
ポリビニルアルコール（Ｃ）は、ビニルアルコール単位（－CH_2－ＣＨＯＨ－）の重合体（無変性ＰＶＡ）であってもよいし、このビニルアルコール単位と他の単量体単位との共重合体（変性ＰＶＡ）であってもよい。上記他の単量体単位としては、例えばアルキ

ル基、アルケニル基、不飽和脂肪族カルボン酸、アセトアセチル基を有する単量体単位等が挙げられる。上記他の単量体単位の含有率としては、０．０５モル％以上５モル％以下が好ましく、０．１モル％以上２モル％以下がより好ましい。

【００２７】

上記他の単量体単位の含有率は、上記ポリビニルアルコール（Ｃ）の前駆体である変性ビニルエステル系重合体のプロトンＮＭＲから求めることができる。具体的には、ｎ－ヘキサン／アセトンで変性ビニルエステル系重合体の再沈精製を３回以上十分に行った後、５０℃の減圧下で乾燥を２日間行い、分析用のサンプルを作製する。このサンプルを$CDCl_3$に溶解させ、５００ＭＨｚのプロトンＮＭＲ（ＪＥＯＬ　ＧＸ－５００）を用いて室温で測定する。

【００２８】

ポリビニルアルコール（Ｃ）の粘度平均重合度としては、１００以上５，０００以下が好ましく、５００以上４，０００以下がより好ましく、７００以上３，０００以下がさらに好ましい。なお、粘度平均重合度を単に重合度と呼ぶことがある。この重合度が５，０００を超えると、ポリビニルアルコール（Ｃ）の生産性が低下するおそれがある。

【００２９】

この粘度平均重合度（Ｐ）は、ＪＩＳ－Ｋ６７２６：１９９４年に準じて測定される。すなわち、ポリビニルアルコール（Ｃ）を再けん化し、精製した後、３０℃の水中で測定した極限粘度［η］（単位：デシリットル／ｇ）から次式により求められる。

$P=([\eta]\times10^3/8.29)^{(1/0.62)}$

【００３０】

ポリビニルアルコール（Ｃ）のけん化度は、２０モル％以上９９．９９モル％以下が好ましく、４０モル％以上９９．９５モル％以下がより好ましく、７０モル％以上９９．９モル％以下がさらに好ましい。このけん化度が２０モル％未満の場合には、ポリビニルアルコール（Ｃ）の水溶性が低下し、その結果、上記水性エマルジョンの調製が困難になる場合がある。逆に、このけん化度が９９．９９モル％を超えると、ポリビニルアルコール（Ｃ）の生産が困難になるので実用的でない。なお、上記アルキル変性ＰＶＡのけん化度は、ＪＩＳ－Ｋ６７２６：１９９４年に準じて測定される。

【００３１】

＜ポリビニルアルコール（Ｃ）の製造方法＞

ポリビニルアルコール（Ｃ）の製造方法としては、特に限定されないが、従来公知の方法、例えば酢酸ビニルを重合して得たポリ酢酸ビニルをけん化することによってポリビニルアルコールが得られる。ビニルアルコール単位と他の単量体単位との共重合体（変性ＰＶＡ）は、例えばビニルエステル系単量体と、上記他の単量体単位とを共重合させ、得られる共重合体（ビニルエステル系重合体）をけん化することにより得ることができる。

【００３２】

上記ビニルエステル系単量体としては、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、バーサチック酸ビニル等が挙げられる。これらの中でも、酢酸ビニルが好ましい。

【００３３】

また、上記他の単量体と上記ビニルエステル系単量体との共重合に際し、得られる共重合体の重合度を調節すること等を目的として、本発明の趣旨を損なわない範囲で連鎖移動剤を添加してもよい。この連鎖移動剤としては、例えば

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類；

アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；

２－ヒドロキシエタンチオール等のメルカプタン類；

トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類；

ホスフィン酸ナトリウム１水和物等のホスフィン酸塩類等が挙げられる。これらのうち、アルデヒド類、ケトン類が好ましい。

【００３４】
上記連鎖移動剤の添加量としては、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数及び目的とするビニルエステル系重合体の重合度、ひいてはＰＶＡの重合度に応じて決定することができるが、一般にビニルエステル系単量体に対して０．１質量％以上１０質量％以下が好ましい。
【００３５】
上記他の単量体と上記ビニルエステル系単量体との共重合を行う際に採用される温度としては、０℃～２００℃が好ましく、３０℃～１４０℃がより好ましい。共重合を行う温度が０℃より低い場合は、十分な重合速度が得られにくい。共重合を行う際に採用される温度を０℃～２００℃に制御する方法としては、例えば、重合速度を制御することで、重合反応による発熱と反応器の表面からの放熱とのバランスをとる方法や、適当な熱媒を用いた外部ジャケットにより制御する方法等が挙げられる。これらの方法のうち、安全性の面からは適当な熱媒を用いた外部ジャケットにより制御する方法が好ましい。
【００３６】
上記他の単量体と上記ビニルエステル系単量体との共重合を行うのに用いられる重合方式としては、例えば回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合等が挙げられる。重合方法としては、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等公知の方法を用いることができる。これらのうち、無溶媒又はアルコール系溶媒中で重合を行う塊状重合法、溶液重合法が好適に採用され、高重合度の共重合物の製造を目的とする場合は乳化重合法が採用される。
【００３７】
上記アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの溶媒は２種類以上を混合して用いることができる。
【００３８】
上記他の単量体と上記ビニルエステル系単量体との共重合に使用される開始剤としては、重合方法に応じて従来公知のアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤等を用いることができる。
【００３９】
上記アゾ系開始剤としては、例えば２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）等が挙げられる。
【００４０】
上記過酸化物系開始剤としては、例えば
ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；
ｔ－ブチルパーオキシネオデカネート、α－クミルパーオキシネオデカネート、ｔ－ブチルパーオキシデカネート等のパーエステル化合物；
アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、２，４，４－トリメチルペンチル－２－パーオキシフェノキシアセテート等が挙げられる。さらには、上記開始剤に過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を組み合わせて開始剤とすることもできる。
【００４１】
上記レドックス系開始剤としては、例えば上記過酸化物と、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、Ｌ－アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤とを組み合わせたもの等が挙げられる。
【００４２】
なお、上記他の単量体と上記ビニルエステル系単量体との共重合を高い温度で行った場合、ビニルエステル系単量体の分解に起因するＰＶＡの着色等が見られることがある。この場合には、着色防止の目的で重合系に酒石酸のような酸化防止剤を、ビニルエステル系単量体に対して１～１００ｐｐｍ程度添加するのがよい。

【００４３】
上記共重合により得られた変性ビニルエステル系共重合体のけん化反応には、公知の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基性触媒又はｐ－トルエンスルホン酸等の酸性触媒を用いた加アルコール分解反応又は加水分解反応を適用することができる。
【００４４】
上記けん化反応に使用し得る溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。なお、これらの溶媒は単独又は２種以上を組み合わせて用いることができる。
【００４５】
上記けん化反応としては、メタノール、又はメタノール／酢酸メチル混合溶液を溶媒とし、水酸化ナトリウムを触媒として用いて行う方法が簡便であり好ましい。
【００４６】
＜他の成分＞
当該水性エマルジョン型接着剤は、重合で得られたエマルジョン自体でもよく、架橋剤、充填剤、可塑剤等を含有していてもよい。
【００４７】
本発明の水性エマルジョン型接着剤は、通常、上述した酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）及び界面活性剤（Ｂ）に加えて、水等の分散媒体を含む。
【００４８】
＜水性エマルジョン型接着剤の製造方法＞
当該水性エマルジョン型接着剤の製造方法は、
ポリビニルアルコール（Ｃ）を重合安定剤として用い、酢酸ビニルを含む単量体の水性媒体中での（共）重合により酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）を含む水性エマルジョンを得る工程１、及び
上記工程１で得られた水性エマルジョンに界面活性剤（Ｂ）を添加する工程２
を有する。
【００４９】
（工程１）
本工程では、例えば、ポリビニルアルコール（Ｃ）を用いて、従来公知の重合開始剤の存在下に、酢酸ビニルを含む単量体を一時又は連続的に添加することにより行われる。上記ポリビニルアルコール（Ｃ）の使用量としては、特に制限されないが、上述の分散質である酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）１００質量部に対し、通常１～２５質量部であり、２～１５質量部が好ましい。
【００５０】
（工程２）
本工程では、工程１で得られた水性エマルジョンに上述の界面活性剤（Ｂ）を添加する。界面活性剤（Ｂ）の含有量としては、酢酸ビニル（共）重合体（Ａ）１００質量部に対し、）０．１質量部以上３０質量部以下であることが必要であり、０．１質量部以上２０質量部以下がより好ましく、０．２質量部以上１５質量部以下がより好ましい。界面活性剤（Ｂ）の含有量を上記特定範囲とすることで、得られる水性エマルジョン型接着剤は、低温接着性及び耐熱性により優れると共に低臭気とすることができる。
【００５１】
（工程３）
また、当該水性エマルジョン型接着剤の製造方法は、
上記工程２で得られる水性エマルジョンに、ポリビニルアルコール（Ｃ）を添加する工程３
をさらに有することが好ましい。
【００５２】

このように、当該水性エマルジョン型接着剤は、工程２で得られる水性エマルジョンに、ポリビニルアルコール（Ｃ）を後添加処理剤として加えることにより得ることもできる。ポリビニルアルコール（Ｃ）を後添加処理剤として添加する場合の添加量としては、特に限定されないが、エマルジョン固形分１００質量部に対し、ポリビニルアルコール（Ｃ）固形分が０～２０質量部となるように添加することが好ましく、１質量部～１０質量部がより好ましい。

【実施例】

【００５３】

以下、実施例及び比較例により、本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例及び比較例において「部」及び「％」は、特に断りのない限り質量を基準とする。

【００５４】

下記実施例及び比較例で用いたＰＶＡ（無変性ＰＶＡ及び変性ＰＶＡ）の物性値について、以下の方法に従って測定した。

【００５５】

［変性率］

各ＰＶＡの変性率（ＰＶＡにおけるアルキル基を有する単量体単位の含有率）は、上述のプロトンＮＭＲを用いた方法により求めた。

【００５６】

［重合度］

各ＰＶＡの粘度平均重合度は、ＪＩＳ－Ｋ６７２６：１９９４年に記載の方法により求めた。

【００５７】

［けん化度］

各ＰＶＡのけん化度は、ＪＩＳ－Ｋ６７２６：１９９４年に記載の方法により求めた。

【００５８】

＜ＰＶＡの製造＞

［製造例１］（ＰＶＡ１の製造）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管及び開始剤の添加口を備えた３Ｌの反応器に、酢酸ビニル１１８０ｇ及びメタノール８２０ｇを仕込み、窒素バブリングをしながら３０分間系内を窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が６０℃となったところで、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．７９ｇを添加し重合を開始し、６０℃で３時間重合した後、冷却して重合を停止した。酢酸ビニルの重合率は５５％であった。重合停止時の固形分濃度は３２．５％であった。続いて３０℃、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニル（ＰＶＡｃ）のメタノール溶液（濃度３０％）を得た。さらに、これにメタノールを加えて調製したＰＶＡｃのメタノール溶液８００ｇ（溶液中のＰＶＡｃ２００．０ｇ）に、５．６ｇのアルカリ溶液（水酸化ナトリウムの１０％メタノール溶液）を添加してけん化を行った。ここで、けん化溶液のＰＶＡｃ濃度は２５％、ＰＶＡｃ中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比は０．００６であった。アルカリ溶液を添加後約１５分でゲル状物が生成したので、これを粉砕器にて粉砕し、４０℃で１時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル５００ｇ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が終了したことを確認した後、濾別して白色固体を得、これにメタノール２，０００ｇ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白色固体を乾燥機中６５℃で２日間放置して無変性ＰＶＡ（ＰＶＡ１）を得た。得られたＰＶＡ１の重合度は１，０００、けん化度は８８％であった。

【００５９】

［製造例２］（ＰＶＡ２の製造）

製造例１において、酢酸ビニル、メタノール、開始剤などの仕込量、重合率を変更した以外は、製造例１と同様にしてＰＶＡ２を得た。

【００６０】

［製造例３］（ＰＶＡ３の製造）
製造例１において、酢酸ビニル、メタノール、開始剤などの仕込量、重合率を変更した以外は、製造例１と同様にしてＰＶＡ３を得た。
【００６１】
［製造例４］（ＰＶＡ４の製造）
製造例１において、酢酸ビニル、メタノール、開始剤などの仕込量を変更し、ステアリルメタクリルアミドを６．２ｇ用い、重合率を変更した以外は、製造例１と同様にしてＰＶＡ４を得た。
【００６２】
［製造例５］（ＰＶＡ５の製造）
製造例１において、加圧反応槽を用い、酢酸ビニル、メタノール、開始剤などの仕込量を変更し、エチレンを導入して反応槽圧力を０．１４ＭＰａに維持し、重合率を変更した以外は、製造例１と同様にしてＰＶＡ５を得た。
【００６３】
［製造例６］（ＰＶＡ６の製造）
製造例１において、酢酸ビニル、メタノール、開始剤などの仕込量を変更し、イタコン酸を１１．０ｇ用い、重合率を変更し、けん化時の水酸化ナトリウムのアルカリモル比を変更した以外は、製造例１と同様にしてＰＶＡ６を得た。
【００６４】
［製造例７］（ＰＶＡ７の製造）
製造例１において、酢酸ビニル、メタノール、開始剤などの仕込量を変更し、けん化時の水酸化ナトリウムのアルカリモル比を変更した以外は、製造例１と同様にして重合度１，７００、けん化度９９モル％のＰＶＡをを得た。得られたＰＶＡ（酢酸ナトリウム０．５％、粒度７メッシュ以下、揮発分２．５％）１００部をニーダーに仕込み、撹拌しながら、酢酸２０部及び無水酢酸８０部を添加して６０℃に昇温後、更に６０℃で３時間撹拌を行ってから、ジケテン３０部を１時間かけて添加して、更に６０℃で１時間反応させて、アセト酢酸エステル基含有量２モル％のアセトアセチル化ＰＶＡを得た。得られたアセトアセチル化ＰＶＡをメタノールで十分に洗浄した後、５０℃で１８時間乾燥させて、ＰＶＡ７を得た。
【００６５】
＜水性エマルジョン型接着剤の調製＞
［実施例１］
窒素吹き込み口、温度計、攪拌機を備えた５リットルの耐圧オートクレーブにＰＶＡ１（重合度１，０００、けん化度８８％)を８７．３ｇ、イオン交換水１，６８０ｇ、ロンガリットを０．６８ｇ、酢酸ナトリウム０．７６ｇ、塩化第一鉄０．０３ｇを仕込み、９５℃で完全に溶解し、その後６０℃に冷却し、窒素置換を行った。次に酢酸ビニル１７９０ｇを仕込んだ後、エチレンを４５ｋｇ／ｃｍ^{2}まで加圧して導入し、４％過酸化水素水溶液８０ｇを５時間かけて圧入し、６０℃で乳化重合を行った。残存酢酸ビニル濃度が１０％となったところで、エチレンを放出し、エチレン圧力２０ｋｇ／ｃｍ^{2}とし、３％過酸化水素水溶液４ｇを圧入し、重合を完結させた。冷却後、６０メッシュのステンレス製金網を用いて濾過し、固形分濃度５５．５％、エチレン含量２０質量％のエチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂エマルジョンが得られた。得られたエチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂エマルジョンの固形分１００質量部に対し、イオン交換水８２．３質量部と成分（Ｂ）としての２－エチルヘキシル硫酸ナトリウム２．７質量部の混合液にてＰＶＡ３を１５質量部溶解したＰＶＡ３の１５％溶液１８．５質量部を添加混合し、水性エマルジョン型接着剤を調製した。
【００６６】
［実施例２～８］
使用した成分（Ａ）の種類及び変性量、成分（Ｂ）の種類及び量、並びに用いた重合用安定剤又は後添加処理剤としての成分（Ｃ）の種類、量、重合度及びけん化度を表１及び

表２に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様にして各水性エマルジョン型接着剤を調製した。

【００６７】

［実施例９］

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた１Ｌガラス製重合容器に、イオン交換水３００ｇ、ＰＶＡ２（重合度１，７００、けん化度８８％）２０．８ｇを仕込み９５℃で完全に溶解した。次に、このＰＶＡ水溶液を冷却、窒素置換後、２００ｒｐｍで撹拌しながら、６０℃に昇温した後、酒石酸の１０％水溶液を４．４ｇ及び５％過酸化水素水３ｇ（酢酸ビニルに対し、モル比で０．０１５）をショット添加後、酢酸ビニル２３．４ｇとＶｅｏｖａ１０（ネオデカン酸ビニルエステル：シェルケミカル社製）２．６ｇを仕込み重合を開始した。重合開始３０分後に初期重合終了（酢酸ビニルの残存量１質量％）を確認した。次に酒石酸の１０％水溶液を０．９ｇ及び５％過酸化水素水３ｇをショット添加後、酢酸ビニル２１０．６ｇとＶｅｏｖａ１０　２３．４ｇとを２時間にわたって連続的に添加し、重合温度８０℃に維持して重合を完結させた。冷却後、６０メッシュのステンレス製金網を用いてろ過した。以上の結果、固形分濃度４７．３％のポリ酢酸ビニルエステル系エマルジョンが得られた。得られたポリ酢酸ビニルエステル系エマルジョンの固形分１００質量部に対し、イオン交換水５３．３質量部と成分（Ｂ）としての２－エチルヘキシル硫酸ナトリウム３１．７質量部の混合液にてＰＶＡ３を１５質量部溶解したＰＶＡ３の１５％溶液１５．８質量部を添加混合し、水性エマルジョン型接着剤を調製した。

【００６８】

［実施例１０］

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた１Ｌガラス製重合容器に、イオン交換水３００ｇ、ＰＶＡ２（重合度１，７００、けん化度８８％）２０．８ｇを仕込み９５℃で完全に溶解した。次に、このＰＶＡ水溶液を冷却、窒素置換後、２００ｒｐｍで撹拌しながら、６０℃に昇温した後、酒石酸の１０％水溶液を４．４ｇ及び５％過酸化水素水３ｇ（酢酸ビニルに対し、モル比で０．０１５）をショット添加後、酢酸ビニル２６．０ｇを仕込み重合を開始した。重合開始３０分後に初期重合終了（酢酸ビニルの残存量１質量％）を確認した。次に酒石酸の１０％水溶液を０．９ｇ及び５％過酸化水素水３ｇをショット添加後、酢酸ビニル２３４．０ｇを２時間にわたって連続的に添加し、重合温度８０℃に維持して重合を完結させた。冷却後、６０メッシュのステンレス製金網を用いてろ過した。以上の結果、固形分濃度４７．４％のポリ酢酸ビニルエマルジョンが得られた。得られたポリ酢酸ビニルエマルジョンの固形分１００質量部に対し、イオン交換水２１．６質量部と成分（Ｂ）としての２－エチルヘキシル硫酸ナトリウム６３．４質量部の混合液にてＰＶＡ３を１５質量部溶解したＰＶＡ３の１５％溶液１５．８質量部を添加混合し、水性エマルジョン型接着剤を調製した。

【００６９】

［比較例１～４］

使用した成分（Ａ）の種類及び変性量、成分（Ｂ）の種類及び量、並びに用いた重合用安定剤又は後添加処理剤としての成分（Ｃ）の種類、量、重合度及びけん化度を表１及び表２に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様にして各水性エマルジョン型接着剤を調製した。

【００７０】

＜評価＞

上記調製した各水性エマルジョン型接着剤について、以下の評価を行った。結果を表１に合わせて示す。

【００７１】

（低温接着性）

接着特性はパーティクルボード（１０ｍｍ厚）と半硬質塩化ビニルシートで評価した。２℃雰囲気下で各水性エマルジョン型接着剤と試験片を１日間保持して冷却し、２℃の温

度条件で各水性エマルジョン型接着剤を半硬質塩化ビニルシート上にバーコーターで９０ｇ／m^2（ｗｅｔ）になるように塗布し、パーティクルボードと貼り合わせ、２ｋｇのゴムローラーで脱気後、そのまま２℃で１日放置した後、手で強制剥離して破壊状態を判定した。１０個のうちパーティクルボード表面が破壊した（木破）割合を示す。（木破）割合の数値が大きいほど低温接着性が良好であることを示す。

【００７２】

（耐熱性（耐熱クリープ）の測定）

上記調製した各水性エマルジョン型接着剤を合板（ＪＡＳ１類１等）にロールコータで塗布量が固形分で５５ｇ／m^2となるように塗付した。これにポリ塩化ビニルフィルム（半硬質又は硬質）を張り合わせ、室温で３日間養生して化粧板を得た。得られた化粧板を６０℃の雰囲気中におき、ポリ塩化ビニルフィルムに５００ｇ／２５ｍｍの静荷重を９０度角方向にかけ、１時間後の剥離の長さを測定することにより耐熱性を評価した。剥離の長さが小さいほど、耐熱性が良好であることを示す。

【００７３】

（臭気）

上記調製した各水性エマルジョン型接着剤を４名が直接嗅ぎ、以下の基準で判定した。

不快な臭いが感じられない：○

不快な臭いがややある　：△

不快な臭いがある　：×

【００７４】

【表１】

	成分(A)		成分(B)		ポリビニルアルコール(C1)(重合用安定剤)					ポリビニルアルコール(C2)(後添加処理剤)					低温接着性	耐熱クリープ	臭気
	酢ビとの共重合成分	変性量(質量%)	種類	質量部	種類	質量部	重合度	けん化度(モル%)	変性種	種類	質量部	重合度	けん化度(モル%)	変性種	変性量(モル%)	(%)	mm/時間	
実施例1	エチレン	20	a	0.5	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA3	5.0	2,600	88	無し	—	80	7	○
実施例2	エチレン	20	a	0.5	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA4	1.0	1,700	88	C_{18}アルキル	0.2	100	5	○
実施例3	エチレン	20	a	0.5	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA5	5.0	1,000	88	エチレン	2	90	10	○
実施例4	エチレン	20	a	0.5	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA6	5.0	1,700	88	イタコン酸	1	80	0	○
実施例5	エチレン	20	a	0.5	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA7	5.0	1,700	88	アセトアセチル基	2	80	5	○
実施例6	エチレン	20	a	3.0	PVA1	4.0	1,000	88	無し	—	—	—	—	—	—	100	15	○
実施例7	エチレン	20	b	1.0	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA3	5.0	2,600	88	無し	—	90	10	○
実施例8	エチレン	20	c	0.3	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA3	5.0	2,600	88	無し	—	100	5	○
実施例9	Veova 10	10	a	5.0	PVA2	8.0	1,700	88	無し	PVA3	5.0	2,600	88	無し	—	80	7	○
実施例10	無し	0	a	10.0	PVA2	8.0	1,700	88	無し	PVA3	5.0	2,600	88	無し	—	90	3	○
比較例1	エチレン	20	d	0.5	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA3	5.0	2,600	88	無し	—	80	3	×
比較例2	エチレン	20	e	0.5	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA3	5.0	2,600	88	無し	—	0	20	○
比較例3	エチレン	20	トルエン	10.0	PVA1	4.0	1,000	88	無し	—	—	—	—	—	—	100	120	×
比較例4	エチレン	20	無添加	—	PVA1	4.0	1,000	88	無し	PVA3	5.0	2,600	88	無し	—	50	10	○

【００７５】

【表２】

	界面活性剤(B)			化合物名
	R^1	R'	X^1	
a	C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-	—	OSO_3Na	2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム
b	C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-	—	$(OC_2H_4)_mOH$	ポリオキシエチレン2－エチルヘキシルエーテル
c	C_4H_9-CH(C_2H_5)CH_2-	＊—OCOCHCH_2COO—＊ |	SO_3Na	ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム
d	C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-	—	OH	2-エチルヘキサノール
e	$C_{12}H_{25}$-	—	OSO_3Na	ラウリル硫酸ナトリウム

＊は、R^1との接続部位を示す。

【００７６】

表１に示されるように、実施例１～１０の水性エマルジョン型接着剤は、低温接着性及び耐熱性に優れると共に低臭気であることが分かる。さらに、成分（Ａ）の種類及び変性量、界面活性剤（Ｂ）の種類及び量、並びに用いた重合用安定剤又は後添加処理剤としての成分（Ｃ）の種類、量、重合度及びけん化度を特定した、実施例２、３、７、８及び１０の接着剤は低温接着性及び耐熱性に特に優れている。なお、実施例１、４～６及び９の水性エマルジョン型接着剤は、低温接着性及び耐熱性が若干低下することが分かる。これ

は、成分（Ａ）の種類及び変性量、界面活性剤（Ｂ）の種類及び量、並びに用いた重合用安定剤又は後添加処理剤としての成分（Ｃ）の種類とその有無、量、重合度等に起因するものと考えられる。

【００７７】

一方、界面活性剤（Ｂ）が規定の要件を満たさない場合（比較例１～４）、低温接着性や耐熱性が低下したり、臭気が発生することが分かる。

【産業上の利用可能性】

【００７８】

本発明の水性エマルジョン型接着剤は、低温接着性及び耐熱性に優れると共に低臭気である。従って、本発明の水性エマルジョン型接着剤は、木材とプラスチック、紙とプラスチック、無機質材料とプラスチック、金属と紙等用の接着剤に限らず、木工用、紙包装用、一般用等としても好適に用いられる。

フロントページの続き

(74)代理人 100184697
弁理士 川端 和也
(74)代理人 100117167
弁理士 塩谷 隆嗣
(72)発明者 加藤 雅己
岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地 株式会社クラレ内
(72)発明者 田岡 悠太
岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地 株式会社クラレ内
(72)発明者 真木 秀樹
岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地 株式会社クラレ内

審査官 佐藤 貴浩

(56)参考文献 特開２００５－１６２９８９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０９３４６０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０５７５８４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０６９１４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１８８８６２（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０９１８８７（ＪＰ，Ａ）
特表平１０－５０８６３２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｊ １／００－２０１／１０
Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１４