

(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
2017 年 1 月 5 日(05.01.2017)



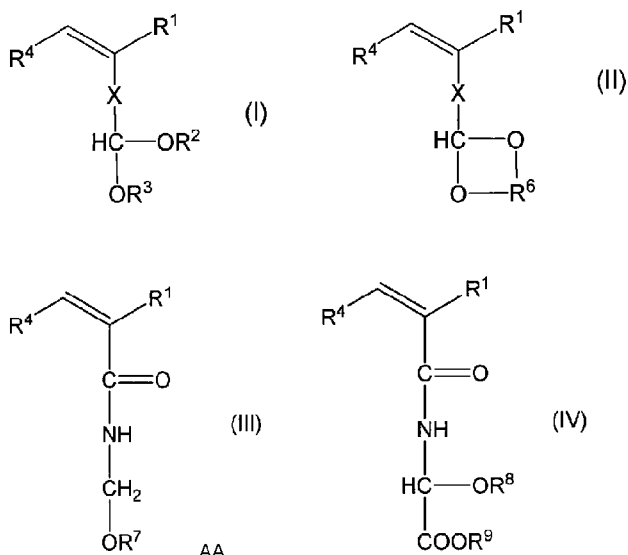
(10) 国際公開番号
WO 2017/002349 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/00 (2006.01) C08L 31/04 (2006.01)
C08F 2/30 (2006.01) C08L 35/00 (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/003070
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 24 日(24.06.2016)
- (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 2015-132092 2015 年 6 月 30 日(30.06.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 谷田 達也(TANIDA, Tatsuya); 〒7138550
岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 森川 圭介(MORIKAWA, Keisuke); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.);
〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 2 5 号梅田ブラザビル別館 8 階 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

[続葉有]

(54) Title: AQUEOUS EMULSION COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水性エマルジョン組成物



(式中、記号の意味は省略)

AA (wherein, the meanings of symbols are not described)

(57) Abstract: The present invention provides an aqueous emulsion composition having excellent heat resistance, water resistance, hot water resistance, boiling water resistance, and viscosity stability, and also having excellent discoloration resistance. The present invention pertains to an aqueous emulsion composition containing an aqueous emulsion (D) and a cyclic acid anhydride (E), wherein the aqueous emulsion (D) contains a polymer (X) having an ethylenically unsaturated monomer (B), a polyvinyl alcohol resin (A), and water, and at least the polyvinyl alcohol resin (A) or the polymer (X) has, in the main chain thereof, a structural unit derived from a monomer (C) represented by formula (I), (II), (III), or (IV).

(57) 要約: 本発明は、耐熱性、耐水性、耐温水性、耐沸騰水性、及び粘度安定性に優れるとともに、耐着色性に優れる水性エマルジョン組成物を提供する。本発明は、水性エマルジョン(D)と、環状酸無水物(E)とを含有し、前記水性エマルジョン(D)が、エチレン性不飽和単量体(B)を有する重合体(X)、ポリビニルアルコール系樹脂(A)及び水を含有し、前記ポリビニルアルコール系樹脂(A)又は前記重合体(X)の少なくともどちらか一方が、下記式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表される単量体(C)由来の構造単位を主鎖中に有する、水性エマルジョン組成物に関する。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：水性エマルジョン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、耐水性、耐温水性、耐沸騰水性、及び粘度安定性に優れるとともに、耐着色性に優れる水性エマルジョン組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記することがある）を保護コロイドとして用い、酢酸ビニルを重合して得られる酢酸ビニル系重合樹脂含有水性エマルジョンは、紙加工用、木工用及び繊維加工用の接着剤や塗料等に広く使用されている。中でも耐水性や接着性が要求される場合には、PVAを保護コロイドとして用い、カルボキシ基含有不飽和単量体を併用することが広く行われている。

[0003] しかしながら、このようにして得られる水性エマルジョンから得られる皮膜は、接着性や耐水性は向上するものの耐熱性に劣り、耐温水性、耐沸騰水性等が未だ不十分であるという問題点があった。

[0004] そこで、これらの問題点を解決するためにいくつかの解決策が提案されてきた（特許文献1～5）。例えば、特許文献1では、酸性媒体中でアルデヒド基を放出しうるポリアルデヒドを含有するエマルジョン接着剤が提案されている。しかしながら、この方法では耐水性に優れる反面、粘度安定性が未だ不十分であった。

[0005] 特許文献2では、酢酸ビニルモノマーとN-メチロールアクリルアミドを共重合したエマルジョンが提案されている。しかしながら、この方法では低温での耐水性が不十分であるとともに粘度安定性にも欠けていた。

[0006] 特許文献3には、エチレンを含有させた変性PVA（以下、単に「エチレン変性PVA」という。）を保護コロイドとして、酢酸ビニル、又は酢酸ビニルと（メタ）アクリル酸エステル類を乳化（共）重合することが提案されている。しかしながら、これらの技術は確かにある程度は耐熱性、耐温水性

を改善するものの未だ不十分であり、また最終接着強度や耐沸騰水性に至っては全く満足すべき結果は得られていない。

[0007] 特許文献4では、保護コロイドとしてエチレン変性PVAを用い、酢酸ビニルを重合する際にカルボキシ基含有不飽和単量体の（共）重合物又はアマイド変性PVAを併用することが提案されている。しかしながら、この方法でも、耐熱性において未だ不十分であった。

[0008] 特許文献5では、アセタールまたはアルデヒド官能基を有するポリマー粒子からなる水性分散液が提案されている。しかしながら、この方法では得られる塗膜の強度が低く、耐熱性において未だ不十分であった。

[0009] また、特許文献1、2において、架橋反応の触媒として強酸、アルミニウム金属等が添加されており、これらが接着層、及び木材等の被着体の強度劣化を助長するとともに接着層（グルーライン）の着色を招くため、好ましくなかった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平8-60116号公報

特許文献2：特開平10-121017号公報

特許文献3：特開平11-106727号公報

特許文献4：特開2001-123138号公報

特許文献5：特表2003-517499号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

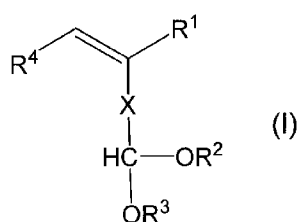
[0011] 従って、本発明の目的は、耐熱性、耐水性、耐温水性、耐沸騰水性、及び粘度安定性に優れるとともに、耐着色性に優れる水性エマルジョン組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] そこで、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、水性エマルジョン（D）

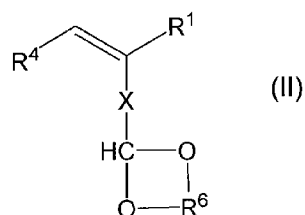
と、環状酸無水物（E）とを含有し、前記水性エマルジョン（D）が、エチレン性不飽和単量体（B）を有する重合体（X）、ポリビニルアルコール系樹脂（A）及び水を含有し、前記ポリビニルアルコール系樹脂（A）又は前記重合体（X）の少なくともどちらか一方が、下記式（I）、（II）、（III）又は（IV）で表される単量体（C）由来の構造単位を主鎖中に有する、水性エマルジョン組成物が上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0013] [化1]



（式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～8の直鎖状のアルキル基又は $\text{---CH}_2\text{---COOM}$ であり、ここでMは水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数2～8のアルキルカルボニル基であり、 R^4 は水素原子又は ---COOM であり、ここでMは水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、Xは $\text{---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---CO---NH---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---NH---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---CO---O---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---O---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---NR}^5\text{---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、又は $\text{---CO---NR}^5\text{---(CH}_2)_n\text{---}$ であり、ここで R^5 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 n は0～8の整数である。）

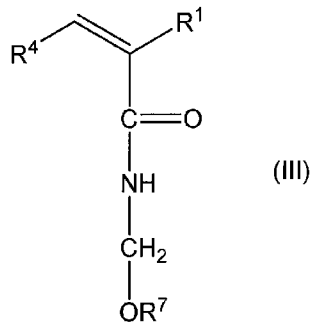
[化2]



（式中、 R^1 、 R^4 及びXは、上記と同一意味を有し、 R^6 は $\text{---(CH}_2\text{---CH}_2\text{---)}$

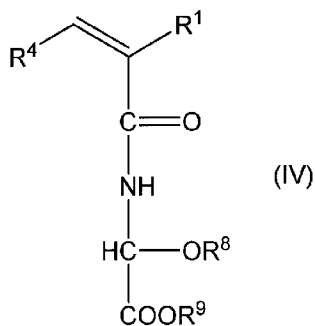
)_m—であり、mは1～3の整数である。)

[化3]



(式中、R¹及びR⁴は、上記と同一意味を有し、R⁷は水素原子又は炭素数1～6の直鎖状のアルキル基である。)

[化4]



(式中、R¹及びR⁴は、上記と同一意味を有し、R⁸及びR⁹は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6の直鎖状のアルキル基である。)

発明の効果

[0014] 本発明は、耐熱性、耐水性、耐温水性、耐沸騰水性、及び粘度安定性に優れるとともに、耐着色性に優れる水性エマルジョン組成物を提供することができる。

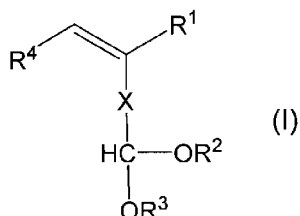
発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の水性エマルジョン組成物は、水性エマルジョン(D)と、環状酸無水物(E)とを含有し、前記水性エマルジョン(D)が、エチレン性不飽和単量体(B)を有する重合体(X)、ポリビニルアルコール系樹脂(A)及び水を含有し、前記ポリビニルアルコール系樹脂(A)又は前記重合体(X)

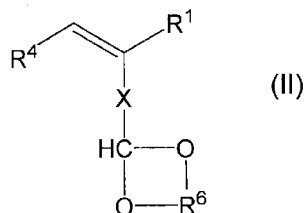
X) の少なくともどちらか一方が、下記式 (I)、(II)、(III) 又は (IV) で表される単量体 (C) 由来の構造単位を主鎖中に有する。なお、この明細書において、(メタ) アクリルとは、アクリルとメタクリルの総称であり、これと類似の表現についても同様である。

[0016] [化5]



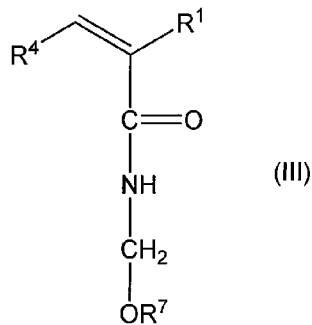
(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～8の直鎖状のアルキル基又は $\text{---CH}_2\text{---COOM}$ であり、ここでMは水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数2～8のアルキルカルボニル基であり、 R^4 は水素原子又は ---COOM であり、ここでMは水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、Xは $\text{---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---CO---NH---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---NH---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---CO---O---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---O---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---NR}^5\text{---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、又は $\text{---CO---NR}^5\text{---(CH}_2)_n\text{---}$ であり、ここで R^5 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～8の整数である。)

[化6]



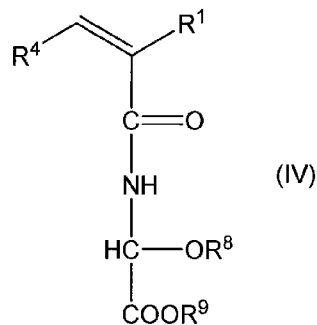
(式中、 R^1 、 R^4 及びXは、上記と同一意味を有し、 R^6 は $\text{---(CH}_2\text{---CH}_2\text{---)}_m\text{---}$ であり、mは1～3の整数である。)

[化7]



(式中、 R^1 及び R^4 は、上記と同一意味を有し、 R^7 は水素原子又は炭素数1～6の直鎖状のアルキル基である。)

[化8]



(式中、 R^1 及び R^4 は、上記と同一意味を有し、 R^8 及び R^9 は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6の直鎖状のアルキル基である。)

[0017] 本発明の水性エマルジョン組成物は、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂(A)の存在下、エチレン性不飽和単量体(B)と、上記式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)、(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で表される単量体(C)とを重合(例えば、乳化重合)して水性エマルジョン(D)を得る工程〔1〕と、前記水性エマルジョン(D)と環状酸無水物(E)とを混合する工程〔2〕を有する、製造方法によって製造できる。

[0018] 工程〔1〕として、PVA系樹脂(A)を用い、エチレン性不飽和単量体(B)と単量体(C)とを共重合することで、重合体(X)、PVA系樹脂(A)及び水を含む、水性エマルジョン(D)が得られる。本発明の水性エマルジョン(D)は、例えば、PVA系樹脂(A)の存在下、エチレン性不飽和単量体(B)と単量体(C)とを一般的に行われている乳化重合に

より製造することができる。単量体（C）の使用量は、エチレン性不飽和単量体（B）に対して0.01～10質量%であることが好ましく、0.05～5質量%であることがより好ましい。重合時の温度は、使用する重合触媒によって変わるが、通常20～100℃であり、好ましくは40～90℃であり、さらに好ましくは50～90℃である。反応時間は、特に制限されることはなく、各成分の配合量及び反応温度等に応じて適宜調整すればよい。

[0019] さらに、本発明の水性エマルジョン組成物は、例えば、上記式（I）、（I'）、（I''）又は（IV）で表される単量体（C）由来の構造単位を主鎖中に有するPVA系樹脂（A）の存在下、エチレン性不飽和単量体（B）を重合（例えば、乳化重合）して水性エマルジョン（D）を得る工程〔1'〕と、前記水性エマルジョン（D）と環状酸無水物（E）とを混合する工程〔2'〕を有する、製造方法によって製造できる。工程〔1'〕及び工程〔2'〕における各成分の使用量、重合条件等の条件は、工程〔1〕及び工程〔2〕と同様である。

[0020] 式（I）～（IV）の各式の記号について、以下に説明する。本発明の異なる2以上の式（例えば、式（I）と式（IV））で使用される同一の記号（例えば、R¹）について、該記号の内容は、規定された範囲を超えない限り、各式において同一であってもよく、異なってもよい。

[0021] R¹における炭素数1～8の直鎖状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基が挙げられ、メチル基が好ましい。R¹及びR⁴におけるMで表されるアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられ、リチウム、ナトリウム又はカリウムが好ましく、ナトリウム又はカリウムがより好ましい。

[0022] R²及びR³における炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、

sec-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-エチルプロピル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等が挙げられ、これらのうち、炭素数1~6の基が好ましい。R²及びR³におけるアルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基等が挙げられ、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基又はヘキサノイル基が好ましい。

[0023] Xは $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-NH-(CH_2)_n-$ 、 $-NH-CO-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-O-(CH_2)_n-$ 、 $-O-CO-(CH_2)_n-$ 、 $-NR^5-CO-(CH_2)_n-$ 、又は $-CO-NR^5-(CH_2)_n-$ であり、 $-(CH_2)_n-$ が好ましい。

[0024] Xのnは0、1、2、3、4、5又は6が好ましい。

[0025] R⁵における炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。

[0026] R⁶のmは1、2が好ましく、1がより好ましい。

[0027] R⁷、R⁸及びR⁹における炭素数1~6の直鎖状のアルキル基としては、R¹で例示した炭素数1~8の直鎖状のアルキル基のうち、炭素数1~6のものが挙げられる。

[0028] 前記式(1)又は(11)で表される単量体(C)としては、特に限定されないが、例えば、以下のものが挙げられる；

(メタ)アクロレインジメチルアセタール、(メタ)アクロレインジエチルアセタール、2-ビニル-1, 3-ジオキソラン、2-イソプロペニル-1, 3-ジオキソラン等の(メタ)アクロレインのアセタール化物、3-メチル-3-ブテナールジメチルアセタール、3-メチル-3-ブテナールジエチルアセタール、2-(2-メチル-2-プロペニル)-1, 3-ジオキシ

ラン等の3-メチル-3-ブテナールのアセタール化物、3-ブテナールジメチルアセタール、3-ブテナールジエチルアセタール、2-(2-プロペニル)-1,3-ジオキソラン等の3-ブテナールのアセタール化物、4-ペンテナールジメチルアセタール、4-ペンテナールジエチルアセタール、2-(3-ブテニル)-1,3-ジオキソラン等の4-ペンテナールのアセタール化物、5-ヘキセナールジメチルアセタール、5-ヘキセナールジエチルアセタール、2-(5-ペンテニル)-1,3-ジオキソラン等の5-ヘキセナールのアセタール化物、6-ヘプテナールジメチルアセタール、6-ヘプテナールジエチルアセタール、2-(6-ヘキセニル)-1,3-ジオキソラン等の6-ヘプテナールのアセタール化物、7-オクテナールジメチルアセタール、7-オクテナールジエチルアセタール、2-(1-ヘプテニル)-1,3-ジオキソラン、2-(6-ヘプテニル)-1,3-ジオキソラン等の7-オクテナールのアセタール化物等のエチレン性不飽和二重結合を有する脂肪族アルデヒドのアセタール化物；

[0029] N-(2,2-ジメトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2,2-ジエトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2,2-ジイソプロポキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2,2-ジブトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2,2-ジ-tert-ブトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(3,3-ジメトキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(3,3-ジエトキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(3,3-ジイソプロポキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(3,3-ジブトキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(3,3-ジ-tert-ブトキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(4,4-ジメトキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(4,4-ジエトキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(4,4-ジイソプロポキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(4,4-ジブトキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(4,4-ジ-tert-ブトキシブチル)(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-(2,2-ジメトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、

ド、N-メチル-N-(2,2-ジエトキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N-メチル-N-(2,2-ジイソプロポキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N-メチル-N-(2,2-ジブトキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N-メチル-N-(2,2-ジ-tert-ブトキシエチル) (メタ) アクリルアミド等のジアルコキシアルキル (メタ) アクリルアミド系化合物；4-{(2,2-ジメトキシエチル) アミノ}-4-オキソ-2-ブテン酸、4-{(2,2-ジエトキシエチル) アミノ}-4-オキソ-2-ブテン酸、4-{(2,2-ジイソプロポキシエチル) アミノ}-4-オキソ-2-ブテン酸、4-{(2,2-ジブトキシエチル) アミノ}-4-オキソ-2-ブテン酸等の1分子中に2個のアルコキシ基を有するブテン酸類；5,5-ジメトキシ-3-オキソ-1-ペンテン、5,5-ジエトキシ-3-オキソ-1-ペンテン、5,5-ジイソプロポキシ-3-オキソ-1-ペンテン、5,5-ジブトキシ-3-オキソ-1-ペンテン等の1分子中に2個のアルコキシ基を有するペンテン類；4-{(2,2-ジメトキシエチル) アミノ}-4-オキソ-3-メチレン-ブタン酸、4-{(2,2-ジエトキシエチル) アミノ}-4-オキソ-3-メチレン-ブタン酸、4-{(2,2-ジイソプロポキシエチル) アミノ}-4-オキソ-3-メチレン-ブタン酸、4-{(2,2-ジブトキシエチル) アミノ}-4-オキソ-3-メチレン-ブタン酸等の1分子中に2個のアルコキシ基を有するブタン酸類；3-[N-(2,2-ジメトキシエチル) カルバモイル] プロペン酸、3-[N-(2,2-ジエトキシエチル) カルバモイル] プロペン酸、3-[N-(2,2-ジイソプロポキシエチル) カルバモイル] プロペン酸、3-[N-(2,2-ジブトキシエチル) カルバモイル] プロペン酸、3-[N-(2,2-ジ-tert-ブトキシエチル) カルバモイル] プロペン酸等の1分子中に2個のアルコキシ基を有するプロペン酸系化合物；3-[N-(2,2-ジメトキシエチル) カルバモイル] プロペン酸メチル、3-[N-(2,2-ジエトキシエチル) カルバモイル] プロペン酸メチル、3-[N-(2,2-ジイソプロポキシエチル) カルバモイル] プロペン酸メチル、3-

[N-(2,2-ジブトキシエチル)カルバモイル]プロペン酸メチル、3-[N-(2,2-ジ-*tert*-ブトキシエチル)カルバモイル]プロペン酸メチル等の1分子中に2個のアルコキシ基を有するプロペン酸エステル系化合物；2,2-ジメトキシエチル(メタ)アクリレート、2,2-ジエトキシエチル(メタ)アクリレート、2,2-ジイソプロポキシエチルア(メタ)クリレート、2,2-ジブトキシエチル(メタ)アクリレート等のジアルコキシアルキル(メタ)アクリレートのアセタール化物等；又はアルキル(メタ)アクリルアミド系化合物、ブテン酸類のアセタール化物、ペンテン類のアセタール化物或いはブタン酸類のアセタール化物等の不飽和二重結合を有する脂肪族アルデヒドのアセタール化物。前記した各化合物に含まれるアルコキシ基の炭素数としては、1～6が好ましく、1～4がより好ましい。前記アルキル(メタ)アクリルアミド系化合物又はアルキル(メタ)アクリレートアルキル基の炭素数としては、1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1～2がさらに好ましい。

[0030] 前記式(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で表される単量体(C)としては、特に限定されないが、例えば、以下のものが挙げられる；

N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールマレイミド、N-メチロールマレインアミド酸、N-メチロールマレインアミド酸エステル(例えば、N-メチロールマレインアミド酸メチル)等のN-置換不飽和アミド類、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシ(メタ)メチルアクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のアルコキシメチル基含有(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリルアミドグリオキシル酸、アクリルアミドグリオキシル酸メチル、アクリルアミドグリオキシル酸ブチル、等のアクリルアミド／グリオキシル酸縮合物及びそのエーテルとエステル類。

[0031] 本発明の水性エマルジョンでは、前記した不飽和単量体(C)を1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] 乳化重合において、上記式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)、(ⅠⅠⅠ)又は(ⅠⅤ)で

表される単量体（C）単位の使用量は、エチレン性不飽和単量体（B）単位の全量に対して0.01～10質量%であることが好ましく、0.05～5質量%であることがより好ましい。前記式（I）、（II）、（III）又は（IV）で表される単量体（C）単位の使用量が0.01質量%以下の場合、耐熱性、耐水性、耐温水性及び耐沸騰水性が不十分となり、10質量%以上の場合、重合が困難となる。

[0033] 本発明において、単量体（C）との共重合に用いるエチレン性不飽和単量体（B）としては、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、例えば、ビニルエステル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、 α 、 β -不飽和モノ又はジカルボン酸系単量体、ジエン系単量体、オレフィン系単量体、（メタ）アクリルアミド系単量体、ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、複素環式ビニル系単量体、ビニルエーテル系単量体、アリル系単量体、多官能性アクリレート系単量体等が挙げられる。これらは1種単独又は2種以上を併用してもよい。これらのうち、ビニルエステル系単量体及びジエン系単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体が好ましく、ビニルエステル系単量体がより好ましい。

[0034] ビニルエステル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、桂皮酸ビニル、クロトン酸ビニル、デカン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、オクタン酸ビニル、イソノナン酸ビニル、トリメチル酢酸ビニル、4-tert-ブチルベンゼン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられ、工業的観点から、酢酸ビニルが特に好ましい。（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸i-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸t

ーブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル等が挙げられる。 α 、 β -不飽和モノ又はジカルボン酸系単量体としては、特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。ジエン系単量体としては、特に限定されないが、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエン類等が挙げられる。

[0035] オレフィン系単量体としては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のモノオレフィン化合物；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン化合物等が挙げられる。(メタ)アクリルアミド系単量体としては、特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。ニトリル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリルニトリル等が挙げられる。芳香族ビニル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、 α -ブトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、1-エチル-2-ビニルベンゼン等が挙げられる。複素環式ビニル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、ビニルピロリドン等が挙げられる。ビニルエーテル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、メチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等が挙げられる。アリル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、

酢酸アリル、塩化アリル、スルホン酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル等が挙げられる。多官能性アクリレート系単量体としては、特に限定されないが、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられる。さらに、エチレン性不飽和単量体としては、ビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩等のビニル化合物等も使用できる。これらは1種単独又は2種以上を併用してもよい。

[0036] 本発明で保護コロイドとして使用するPVA系樹脂(A)のけん化度は、通常70～99.9モル%であり、好ましくは75～99.5モル%である。けん化度が70モル%未満では、保護コロイドとしての効果が乏しく安定な水性エマルジョンが得られない。一方、けん化度が99.9モル%を超えると、得られる水性エマルジョンの粘度の温度依存性が大きくなり、本発明の目的を達成できない。また、けん化度が上記範囲にあるPVA系樹脂であれば、けん化度の異なるものを組み合わせて使用してもよい。前記けん化度は、JIS K 6726(1994年)に記載の方法により求めた値である。

[0037] けん化度が上記範囲にあるPVA系樹脂(A)であれば、無変性PVAであってもよく、変性PVAであってもよい。変性PVAとしては、例えば、上記式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表される単量体(C)由来の構造単位を主鎖中に有する変性PVA；スルホン酸基変性PVA、カルボン酸基変性PVA等のアニオン変性PVA；第4級アミン基変性PVA等のカチオン変性PVA；アミド変性PVA；アセトアセチル基変性PVA；ダイアセトンアクリルアミド変性PVA；エチレン変性PVA等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、無変性PVA、上記式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表される単量体(C)由来の構造単位を主鎖中に有する変性PVA、エチレン変性PVA及びカルボン酸基変性PVA等のアニオン変性PVAが

らなる群から選ばれる少なくとも１種のＰＶＡが好ましい。変性基の含有量は特に限定されないが、０．５～１０モル％であってもよい。

[0038] 前記ＰＶＡ系樹脂（Ａ）の粘度平均重合度（以下単に重合度と言うことがある）は、一般的に乳化重合に使用される範囲であればよく、３００～４０００が好ましい。重合度が３００以上であることにより、乳化重合時の安定性が十分得られ、重合度が４０００以下であることにより、乳化重合時の溶液粘度が高くなりすぎず、攪拌や除熱が容易に行えるため好ましい。前記重合度は、ＪＩＳ Ｋ ６７２６（１９９４年）に記載の方法により求めた値である。具体的には、けん化度が９９．５モル％未満の場合には、けん化度９９．５モル％以上になるまでけん化したＰＶＡについて、水中、３０℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ （リットル／ｇ）を用いて式により粘度平均重合度（ P ）を求めた。

$$P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0039] 前記ＰＶＡ系樹脂（Ａ）の使用量は、通常、エチレン性不飽和単量体（Ｂ）（例えば、酢酸ビニル）の全量に対して２～２０質量％であり、好ましくは３～１０質量％である。２質量％未満では、乳化重合時の安定性が十分に得られないことがあり、２０質量％を超えると得られる水性エマルジョンを用いる皮膜の耐水性、耐温水性及び耐沸騰水性が低下したり、粘度の温度依存性が大きくなることがある。

[0040] また、本発明の水性エマルジョンは、アルカリ金属化合物（Ｆ）を含んでもよい。アルカリ金属化合物（Ｆ）としては、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム）を含む限り特に限定されず、アルカリ金属イオン（ $f-1$ ）そのものであってもよく、アルカリ金属を含む化合物（ $f-2$ ）であってもよい。

[0041] アルカリ金属化合物（Ｆ）の含有量（アルカリ金属換算）は、用いられるアルカリ金属化合物の種類に応じて適宜選択することができるが、アルカリ金属化合物（Ｆ）の含有量（アルカリ金属換算）は、エマルジョン（固形換算）の全重量に対して、１００～１５０００ｐｐｍが好ましく、１２０～１

2000 ppmがより好ましく、150～8000 ppmが最も好ましい。
アルカリ金属化合物（F）の含有量が100 ppmより低い場合、水性エマルジョンの乳化重合の安定性が低下することがあり、15000 ppmを超えると、水性エマルジョンからなる皮膜が着色するおそれがあるため好ましくない。なお、アルカリ金属化合物（F）の含有量は、ICP発光分析装置により測定した値であってもよい。

[0042] アルカリ金属を含む化合物（f-2）としては、具体的には、弱塩基性アルカリ金属化合物；強塩基性アルカリ金属化合物（例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド）等が挙げられ、弱塩基性アルカリ金属化合物が好ましい。これらのアルカリ金属化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0043] 弱塩基性アルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム）、アルカリ金属重炭酸塩（例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等）、アルカリ金属リン酸塩（リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等）、アルカリ金属カルボン酸塩（酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム等）、アルカリ金属硫酸塩（硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸セシウム等）、アルカリ金属ハロゲン化物塩（塩化セシウム、ヨウ化セシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム等）、アルカリ金属硝酸塩（硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸セシウム等）が挙げられる。これらのうち、エマルジョン内が塩基性を帯びる観点から、解離時に弱酸強塩基の塩として振舞える、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩が好ましく、アルカリ金属のカルボン酸塩がより好ましい。強塩基性アルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属のアルコキシド（ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムプロポキシド等）等が挙げられる。

[0044] これらのアルカリ金属化合物（F）を用いることによって、本発明の水性

エマルジョンの重合系のpH変化に対する緩衝作用を発現し、エマルジョン重合を安定に進めることができる。

[0045] また、乳化重合に際しては、本発明の効果を損なわない範囲で、界面活性剤、重合開始剤、還元剤、緩衝剤、重合度調節剤等を適宜使用してもよい。

[0046] 界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤のいずれを使用してもよい。非イオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、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脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導體、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、アルキル硫酸塩、アルキルアリール硫酸塩、アルキルスルフォネート、ヒドロキシアルカノールのサルフェート、スルフォコハク酸エステル、アルキル又はアルキルアリールポリエトキシアルカノールのサルフェート及びホスフェート等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。界面活性剤の使用量は、エチレン性不飽和単量体（例えば、酢酸ビニル）の全量に対して2質量%以下であることが好ましい。界面活性剤の使用量が2質量%を超えると、耐水性、耐温水性及び耐沸騰水性が低下することがあるため好ましくない。

[0047] 重合開始剤としては、乳化重合で通常用いられるラジカルを形成する触媒を用いることができる。具体例としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、tert-ブチルヒドロパーオキシド、アゾビスー（2-アミジノプロパン）ハイドクロライド、ラウロイルパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ケトンヒドロパーオキシド等が挙げられる。これらの重合開始剤は重合開始剤単独で使用してもよく、重合開始剤

と還元剤との適当な組合せによるレドックス触媒としても用いることができる。

[0048] 還元剤としては、アミン、第一鉄塩（例えば、硫酸第一鉄、硫酸第一鉄アンモニウム、ピロリン酸第一鉄等）、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、酒石酸及びその塩類、アスコルビン酸及びその塩類、エリソルビン酸及びその塩類等が挙げられる。触媒及び必要に応じて添加する還元剤の使用量は、通常、エチレン性不飽和単量体（例えば、酢酸ビニル）の全量に対して0.001～10質量%である。触媒及び還元剤の添加方法は重合の初めに全量添加してもよいし、一部を添加し残りを重合の進行に伴って適宜添加してもよい。

[0049] 緩衝剤としては、酢酸、塩酸、硫酸等の酸；アンモニア、アミン荷性ソーダ、荷性カリ、水酸化カルシウム等の塩基；又はアルカリ炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩等が挙げられる。重合度調節剤としては、メルカプタン類、アルコール類等が挙げられる。

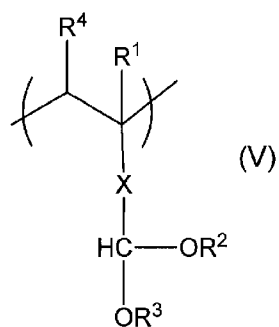
[0050] 水性エマルジョン（D）中に含まれる固形分濃度は、用途に応じて適宜設定すればよいが、好ましくは30～60質量%である。

[0051] 上記した方法で得られた水性エマルジョン（D）は、エチレン性不飽和単量体（B）を有する重合体（X）、PVA系樹脂（A）及び水を含有する。PVA系樹脂（A）又は重合体（X）の少なくともどちらか一方が、上記式（I）、（II）、（III）又は（IV）で表される単量体（C）由来の構造単位を主鎖中に有する。PVA系樹脂（A）又は重合体（X）の単量体（C）由来の構造単位の含有量は、PVA系樹脂（A）のビニルエステル単位、ビニルアルコール単位及び単量体（C）由来の構造単位の全量、又は単量体（B）由来の構造単位の全量に対して、0.005～10モル%であることが好ましく、0.01～5モル%であることがより好ましい。

[0052] また、「式（I）、（II）、（III）又は（IV）で表される単量体（C）由来の構造単位を主鎖中に有する」とは、下記式（V）、（VI）、

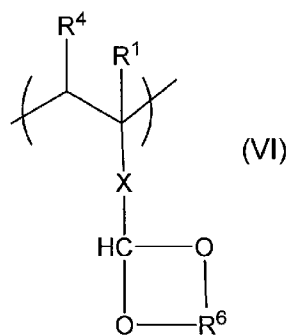
(V I I) 又は (V I I I) で表される構造単位を主鎖中に有することを意味する。式 (V) ~ (V I I I) の各記号は、式 (I) ~ (I V) で説明したとおりである。式 (V) ~ (V I I I) において、異なる 2 以上の式 (例えば、式 (V) と式 (V I I I)) で使用される同一の記号 (例えば、 R^1) について、該記号の内容は、規定された範囲を超えない限り、各式において同一であってもよく、異なってもよい。

[化9]



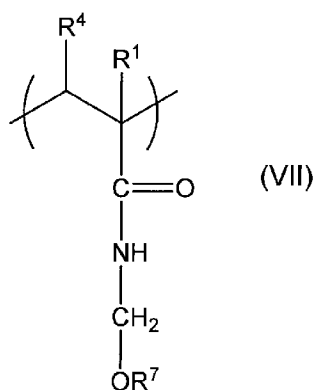
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び X は、上記と同一意味を有する。)

[化10]



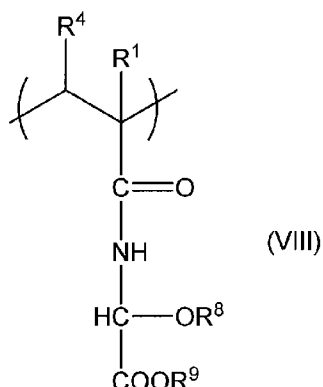
(式中、 R^1 、 R^4 、 R^6 及び X は、上記と同一意味を有する。)

[化11]



(式中、 R^1 、 R^4 及び R^7 は、上記と同一意味を有する。)

[化12]



(式中、 R^1 、 R^4 、 R^8 及び R^9 は、上記と同一意味を有する。)

[0053] PVA系樹脂(A)の存在下、エチレン性不飽和単量体(B)と単量体(C)とを共重合する工程〔1〕によって製造された、重合体(X)、PVA系樹脂(A)及び水を含有する水性エマルジョン(D)を、環状酸無水物(E)と混合する工程〔2〕を有する、製造方法によって、本発明の水性エマルジョン組成物が得られる。さらに、別の製造方法として、単量体(C)由来の構造単位を主鎖中に有するポリビニルアルコール系樹脂(A)の存在下、エチレン性不飽和単量体(B)を乳化重合して、重合体(X)、ビニルアルコール系樹脂(A)及び水を含有する水性エマルジョン(D)を得る工程〔1'〕と、前記水性エマルジョン(D)と環状酸無水物(E)とを混合する工程〔2'〕を有する製造方法によっても、本発明の水性エマルジョン組成物が得られる。工程〔2〕又は〔2'〕の混合の方法は、特に限定されず、例えば、室温で水性エマルジョン(D)に環状酸無水物(E)を添加する方法が挙げられる。

[0054] 本発明における環状酸無水物(E)の作用機構は明らかではないが、環状酸無水物(E)それ自身が架橋ユニットとして働くとともに開環後酸触媒として作用すると推定される。その結果、より温和な条件下で高い耐熱性、耐水性、耐温水性、耐沸騰水性和高い粘度安定性、及び組成物を用いて得られる皮膜の着色性が実現可能となる。

[0055] 本発明に使用する環状酸無水物（E）は、原則的には特に制限されない。

例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水ピメリン酸、無水スベリン酸、無水アゼライン酸、無水セバシン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、等の単環型酸無水物；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、エンドテトラメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、cis-4-シクロヘキセン-1,2ジカルボン酸無水物、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、等の複環型酸無水物；エチレン／無水フタル酸共重合体、エチレン／無水マレイン酸共重合体、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル／無水フタル酸共重合体、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体等の高分子環状無水物；それらの部分加水分解物；及び部分エステル化物等、従来知られている各種のものをを用いることができる。また、これらの環状酸無水物（E）は、本発明の効果を妨げない限り変性されていてもよく、例えば、アンモニア変性されたもの、イミド変性されたものであってもよい。具体的には、アンモニア変性イソブチレン／無水マレイン酸共重合体、イミド化イソブチレン／無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。これらの環状酸無水物（E）は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0056] 環状酸無水物（E）の使用量は、特に限定されないが、水性エマルジョン（D）100質量部に対して、0.05～50質量部が好ましく、0.1～40質量部がより好ましく、0.1～20質量部がさらに好ましい。

[0057] 本発明の水性エマルジョン組成物は、木工用、紙加工用等の接着用途をはじめ、塗料、繊維加工等に使用でき、中でも接着用途が好適である。必要に応じて消泡剤、pH調整剤、溶剤、顔料、染料、防腐剤、増粘剤、架橋剤、可塑剤等を添加して使用してもよい。

[0058] また、耐水性を向上させるために、本発明の水性エマルジョン組成物にヒ

ドラジン化合物を含んでいてもよい。ヒドラジン化合物としては、特に制限はなく、ヒドラジン、ヒドラジンヒドラー、ヒドラジンの無機塩類（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、亜硫酸、リン酸、チオシアン酸、炭酸等）、ヒドラジンの有機塩類（例えば、ギ酸、シュウ酸等）、ヒドラジンのメチル、エチル、プロピル、ブチル、アリル等の一置換体、1, 1-ジメチル, 1, 1-ジエチル、4-n-ブチル-メタル等の対称二置換体等が挙げられる。さらに、ジヒドラジンとして、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、ダイマー酸ジヒドラジド等、従来知られている各種のものを用いることができ、これらのヒドラジン化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、特に、アジピン酸ジヒドラジドが好ましい。また、本発明の水性エマルジョンには、多価イソシアネート化合物、アミン化合物を含めてもよい。

[0059] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた態様を含む。

実施例

[0060] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、多くの変形が本発明の技術的思想内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。なお、実施例、比較例中の「%」及び「部」は特に断りのない限り、それぞれ「質量%」及び「質量部」を表す。

[0061] 実施例及び比較例で得られた水性エマルジョン及び水性エマルジョン組成物について、乳化重合安定性、接着性（常態、耐水、耐温水、耐沸騰水）、耐熱性、熱処理時の着色性、粘度安定性を以下に示す方法で評価した。

[0062] (1) 乳化重合安定性の評価

実施例及び比較例で得られた水性エマルジョン500gを60メッシュの金網にてろ過し、ろ過残分を秤量し以下の通り評価した。

○：ろ過残分が1.0%以下である

△：ろ過残分が1.0%より大である

×：重合不安定となり粗粒化のためろ過できない

[0063] (2) 接着性評価（常態、耐水性、耐温水性、耐沸騰水性の評価）

〔接着条件〕

被着材：ツガ／ツガ（マサ目）

塗布量：150g/m²（両面塗布）

圧締条件：20℃、24時間、圧力10kg/cm²

〔測定条件〕

JIS K 6852（1994年）による圧縮剪断接着強度を測定した。

常態：20℃、7日間養生後そのままの状態で測定した。

耐水性：30℃の水に3時間浸漬した後、濡れたままの状態で測定した。

耐温水性：60℃の水に3時間浸漬した後、濡れたままの状態で測定した。

耐沸騰水性：20℃で7日間養生後、試験片を沸騰水中に4時間浸漬した後、60℃の空气中で20時間乾燥し、更に沸騰水中に4時間浸漬してから、室温の水中に冷めるまで浸し、濡れたままの状態で測定した。

[0064] (3) 耐熱性評価

耐水性評価と同様の試料を作製し、以下の条件で処理を行い圧縮剪断接着強度を測定した。

〔測定条件〕

耐熱性：20℃、7日間養生後、80℃で1hr恒温槽にて加熱後、熱いまままで測定した。

[0065] (4) 皮膜の耐着色性の評価

実施例及び比較例で得られた水性エマルジョン組成物を20℃65%RH下でPETフィルム上に流延し、7日間乾燥させてPETフィルムから剥離

し、 $500\mu\text{m}$ の乾燥皮膜を得た。この皮膜をステンレス製の金属型枠（ $20\text{cm}\times 20\text{cm}$ で幅 1cm の金属枠）にクリップで固定し、ギアオープンにて 120°C で3時間加熱処理した場合の、皮膜の着色性を目視で以下の通り評価した。

○：着色がない

△：やや着色

×：黄色に着色

[0066] （５）粘度安定性の評価

実施例及び比較例で得られた水性エマルジョン組成物の粘度をB型粘度計（ 40°C 、 20rpm ）で粘度（ η_0 ）を測定した。その後 40°C で1ヶ月間水性エマルジョンを静置した。静置後、再度B型粘度計（ 40°C 、 20rpm ）で粘度（ η_{30} ）を測定した。増粘倍率を η_{30}/η_0 として定義し、下記の通り評価した。

◎：増粘倍率が1.5よりも小さい

○：増粘倍率が1.5以上、2.0以下

△：増粘倍率が2.0よりも大きく、3.0よりも小さい

×：増粘倍率が3.0以上

[0067] （実施例１）

（Em-1の合成）

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた1リットルガラス製重合容器に、イオン交換水 300g 、「PVA-117」（株式会社クラレ製、けん化度 $98.5\text{mol}\%$ 、平均重合度 1700 ） 20.7g を仕込み 95°C で2時間攪拌し、完全に溶解した。さらに、酢酸ナトリウム（NaOAc）を 0.2g 添加し、混合溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、 200rpm で攪拌しながら、 60°C に昇温した後、酒石酸の 10% 水溶液 4.4g 及び 5% 過酸化水素水 3g （初期仕込みの全単量体に対し、モル比でそれぞれ 0.015 ）をショット添加後、酢酸ビニル 28g 及びアクロレインジメチルアセタール 0.55g 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が1%未満）を確認した。酒石酸の10%水溶液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244g及びアクロレインジメチルアセタール4.98gを2時間にわたって連続的に添加し、重合温度を80℃に維持して重合を完結させ、固形分濃度48.4%のポリ酢酸ビニル系エマルジョン（酢酸ビニルの全量に対しアクロレインジメチルアセタール2質量%）が得られた。このエマルジョンの100質量部（固形分）に対して可塑剤としてフェノキシエタノール5質量部を添加混合した。得られたエマルジョン（Em-1）の重合安定性を評価したところ、ろ過残分が1.0%以下であった。Em-1の材料及び重合安定性の評価結果を表1に示す。

[0068]（Em-1含有組成物の評価）

100質量部の前記水性エマルジョンEm-1に、環状酸無水物（E）として無水マレイン酸を1質量部添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価、及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0069]（実施例2）

アクロレインジメチルアセタールに代えてアクロレインジエチルアセタールを5質量%使用した以外は実施例1と同様にして水性エマルジョン（Em-2）を得た。Em-2の材料及び重合安定性の評価結果を表1に示す。100質量部の前記水性エマルジョンEm-2に、環状酸無水物（E）として無水マレイン酸5質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び水性エマルジョンの粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0070]（実施例3）

アクロレインジメチルアセタールに代えてN-2,2-ジメトキシエチルメタクリルアミドを8質量%使用した以外は実施例1と同様にして水性エマルジョン（Em-3）を得た。Em-3の材料及び重合安定性の評価結果を

表 1 に示す。100 質量部の前記水性エマルジョン Em-3 に、環状酸無水物 (E) として無水マレイン酸 10 質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0071] (実施例 4)

アクロレインジメチルアセタールに代えて 2-(2-メチル-2-プロペニル)-1,3-ジオキソランを 1 質量%使用した以外は実施例 1 と同様にして水性エマルジョン (Em-4) を得た。Em-4 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。100 質量部の前記水性エマルジョン Em-4 に、環状酸無水物 (E) として無水マレイン酸 0.1 質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0072] (実施例 5)

アクロレインジメチルアセタールに代えて 2-(6-ヘプテニル)-1,3-ジオキソランを 0.05 質量%使用した以外は実施例 1 と同様にして水性エマルジョン (Em-5) を得た。Em-5 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。100 質量部の前記水性エマルジョン Em-5 に、環状酸無水物 (E) として無水マレイン酸 0.1 質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0073] (実施例 6)

100 質量部の前記水性エマルジョン Em-5 に、環状酸無水物 (E) として中和度が 0.4 になるようにアンモニア水中で溶解した 25%イソブチレン・無水マレイン酸共重合ポリマー (商品名: イソバン (ISOBAM) 10、株式会社クラレ製) 水溶液 4 質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用

いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0074] (実施例7)

100質量部の前記水性エマルジョンEm-5に、環状酸無水物(E)としてアンモニア変性イソブチレン／無水マレイン酸共重合ポリマー(商品名：イソバン104(アンモニア変性)、株式会社クラレ製)20質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0075] (実施例8)

100質量部の前記水性エマルジョンEm-5に、環状酸無水物(E)として中和度が0.6になるようにアンモニア水中で溶解した25%イミド化イソブチレン／無水マレイン酸共重合ポリマー(商品名：イソバン304(イミド化イソバン)、株式会社クラレ製)水溶液4質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0076] (実施例9)

100質量部の前記水性エマルジョンEm-5に、環状酸無水物(E)としてエチレン／無水マレイン酸交互共重合体(Sigma Aldrich製)1質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0077] (実施例10)

100質量部の前記水性エマルジョンEm-5に、環状酸無水物(E)としてスチレン／マレイン酸共重合体の部分エステル化物(商品名：アラスター703S、荒川化学工業株式会社製)3質量部を添加した水性エマルジ

ン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0078] (実施例11)

100質量部の前記水性エマルジョンEm-5に、環状酸無水物(E)としてメチルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体(商品名:AN-119、ISPジャパン株式会社製)1質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0079] (実施例12)

(Em-6の合成)

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた1リットルガラス製重合容器に、イオン交換水300g、特許4772175号の実施例に記載の方法に準じて作製したエチレン変性PVA1(重合度1700、けん化度95モル%、エチレン変性量5モル%)22.7gを仕込み95℃で2時間攪拌し、完全に溶解した。さらに、酢酸ナトリウム(NaOAc)を0.2g添加し、混合溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、200rpmで攪拌しながら、60℃に昇温した後、酒石酸の10%水溶液4.4g及び5%過酸化水素水3g(初期仕込みの全単量体に対し、モル比でそれぞれ0.015)をショット添加後、酢酸ビニル30g及び2-(6-ヘプテニル)-1,3-ジオキソラン0.02g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が1%未満)を確認した。酒石酸の10%水溶液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272g及び2-(6-ヘプテニル)-1,3-ジオキソラン0.14gを2時間にわたって連続的に添加し、重合温度を80℃に維持して重合を完結させ、固形分濃度49.1%のポリ酢酸ビニル系エマルジョン(酢酸ビニルの全量に対し2-(6-ヘプテニル)-1,3-ジオキ

ソラン 0.05 質量%) が得られた。このエマルジョンの 100 質量部 (固形分) に対して可塑剤としてフェノキシエタノール 5 質量部を添加混合した。得られたエマルジョン (Em-6) の重合安定性を評価したところ、ろ過残分が 1.0 % 以下であった。Em-6 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

[0080] (Em-6 含有組成物の評価)

100 質量部の前記水性エマルジョン Em-6 に、環状酸無水物 (E) として無水フタル酸を 0.1 質量部添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0081] (実施例 13)

(Em-7 の合成)

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた 1 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水 300 g、特許 4772175 号の実施例に記載の方法に準じて作製したエチレン変性 PVA 2 (重合度 1700、けん化度 90 モル%、エチレン変性量 2 モル%) 20.7 g を仕込み 95 °C で 2 時間攪拌し、完全に溶解した。さらに、酢酸ナトリウム (NaOAc) を 0.2 g 添加し、混合溶解した。次に、この PVA 水溶液を冷却、窒素置換後、200 rpm で攪拌しながら、60 °C に昇温した後、酒石酸の 10 % 水溶液 4.4 g 及び 5 % 過酸化水素水 3 g (初期仕込みの全単量体に対し、モル比でそれぞれ 0.015) をショット添加後、酢酸ビニル 28 g 及び 2- (6-ヘプテニル) -1,3-ジオキソラン 0.03 g 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が 1 % 未満) を確認した。酒石酸の 10 % 水溶液 0.9 g 及び 5 % 過酸化水素水 3 g をショット添加後、酢酸ビニル 24.9 g 及び 2- (6-ヘプテニル) -1,3-ジオキソラン 0.25 g を 2 時間にわたって連続的に添加し、重合温度を 80 °C に維持して重合を完結させ、固形分濃度 47.2 % のポリ酢酸ビニル系エマルジョン (酢酸ビニルの全量に対し 2- (6-ヘプテニル) -1,3-ジオ

キソラン 0.1 質量%) が得られた。このエマルジョンの 100 質量部 (固形分) に対して可塑剤としてフェノキシエタノール 5 質量部を添加混合した。得られたエマルジョン (Em-7) の重合安定性を評価したところ、ろ過残分が 1.0 % 以下であった。Em-7 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

[0082] (Em-7 含有組成物の評価)

100 質量部の前記水性エマルジョン Em-7 に、環状酸無水物 (E) として無水フタル酸を 0.1 質量部添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0083] (実施例 14)

アクロレインジメチルアセタールに変えてアリリデンジアセテートを 11 質量% 使用した以外は実施例 1 と同様にして水性エマルジョン (Em-8) を得た。Em-8 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。100 質量部の前記水性エマルジョン Em-8 に、無水コハク酸 1 質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0084] (実施例 15)

(Em-9 の合成)

いかり型攪拌機を備えた内容量 1.5 リットルのステンレス型オートクレーブに、イオン交換水 360 g、ポリビニルアルコール「PVA-205」(株式会社クラレ製、けん化度 88 モル%、平均重合度 500) 24.3 g 及び「PVA-217」(株式会社クラレ製、けん化度 88 モル%、平均重合度 1700) 2.9 g を仕込み 95 °C で 2 時間攪拌し、完全に溶解した。さらに、酢酸ナトリウム (NaOAc) を 0.04 g 添加した。次に酢酸ビニル 350 g、アクロレインジメチルアセタール 7.29 g を仕込み、オートクレーブ内の空気をエチレンで十分に置換した。続いて 10 % アスコルビ

ン酸水溶液 19.5 g を仕込み、攪拌下、重合温度を 60℃ に、エチレン圧を 5.0 MPa に昇圧した。1%過酸化水素水 100 g を 8 時間かけて均一に添加すると共に、酢酸ビニル 117 g とアクロレインジメチルアセタール 2.44 g を 6 時間かけて均一に添加した。エチレン圧は酢酸ビニル及びアクロレインジメチルアセタール添加終了まで 5.0 MPa を保った。触媒添加終了後に冷却して、消泡剤及び pH 調整剤を添加し、水性エマルジョンを得た。得られたエマルジョン (Em-9) の重合安定性を評価したところ、ろ過残分が 1.0% 以下であった。Em-9 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

[0085] (Em-9 含有組成物の評価)

100 質量部の前記水性エマルジョン Em-9 に、環状酸無水物 (E) として無水グルタル酸を 1 質量部添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0086] (実施例 16)

(Em-11 の合成)

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた 1 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水 300 g、エチレン変性 PVA 1 (重合度 1700、けん化度 95 モル%、エチレン変性量 5 モル%) 19.5 g を仕込み 95℃ で 2 時間攪拌し、完全に溶解した。さらに、酢酸ナトリウム (NaOAc) を 0.2 g 添加し、混合溶解した。次に、この PVA 水溶液を冷却、窒素置換後、200 rpm で攪拌しながら、60℃ に昇温した後、酒石酸の 10% 水溶液 4.4 g 及び 5% 過酸化水素水 3 g (初期仕込みの全単量体に対し、モル比でそれぞれ 0.015) をショット添加後、酢酸ビニル 26 g 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が 1% 未満) を確認した。酒石酸の 10% 水溶液 0.9 g 及び 5% 過酸化水素水 3 g をショット添加後、酢酸ビニル 234 g 及び N-メチロールアクリルアミド 7.8 g を 2 時間にわたって連続的に添加し、重合温度を 80

℃に維持して重合を完結させ、固形分濃度 47.2%のポリ酢酸ビニル系エマルジョン（酢酸ビニル 100 の全量に対し N-メチロールアクリルアミド 3 質量%含有）が得られた。このエマルジョンの 100 質量部（固形分）に対して可塑剤としてフェノキシエタノール 5 質量部を添加混合した。得られたエマルジョン（Em-11）の重合安定性を評価したところ、ろ過残分が 1.0%以下であった。Em-11 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

[0087]（Em-11 含有組成物の評価）

100 質量部の前記水性エマルジョン Em-11 に、環状酸無水物（E）として無水フタル酸を 0.5 質量部添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0088]（実施例 17）

N-メチロールアクリルアミドに代えてブトキシメチルアクリルアミドを 3 質量%使用した以外は実施例 16 と同様にして水性エマルジョン（Em-12）を得た。Em-12 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。100 質量部の前記水性エマルジョン Em-12 に、環状酸無水物（E）として無水フタル酸 0.5 質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0089]（実施例 18）

N-メチロールアクリルアミドに代えてアクリルアミドグリコール酸メチルを 3 質量%使用した以外は実施例 16 と同様にして水性エマルジョン（Em-13）を得た。Em-13 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。100 質量部の前記水性エマルジョン Em-13 に、環状酸無水物（E）として無水フタル酸 0.5 質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜

の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0090] (実施例19)

(2-(6-ヘプテニル)-1,3-ジオキソラン変性PVAの合成)

攪拌機、窒素導入口、添加剤導入口および開始剤添加口を備えた反応槽に酢酸ビニル2100g、メタノール286g、モノマーとして2-(6-ヘプテニル)-1,3-ジオキソランを54g仕込み、60℃に昇温した後30分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。反応槽内の温度を60℃に調整し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.9gを加えて重合を開始した。重合中は重合温度を60℃に維持した。4時間後に重合率が50%に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、減圧下にて未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニル(PVAc)のメタノール溶液を得た。こうして得られたPVAcを良溶媒としてアセトン、貧溶媒としてヘキサンを用いた再沈殿精製を5回行い、真空乾燥により乾燥させた。その後、得られたPVAcを重クロロホルムへ溶解して¹H-NMRの測定を実施した結果、変性量は0.6モル%であった。上記PVAcのメタノール溶液の濃度を30%に調整し、アルカリモル比(NaOHのモル数/PVAc中のビニルエステル単位のモル数)が0.01となるようにNaOHメタノール溶液(10%濃度)を添加してけん化した。得られたビニルアルコール系共重合体はメタノールで洗浄した。以上の操作により重合度1500、けん化度92モル%のビニルアルコール系共重合体を得た。

[0091] (Em-14の合成)

PVA-117に代えて上記2-(6-ヘプテニル)-1,3-ジオキソラン変性PVAを使用し、共重合モノマー(C)としてアクロレインジメチルアセタールを使用しないこと以外は実施例1と同様にしてEm-14を得た。Em-14の材料及び重合安定性の評価結果を表1に示す。

[0092] (Em-14含有組成物の評価)

100質量部の前記水性エマルジョンEm-14に、環状酸無水物(E)

として無水フタル酸を1質量部添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0093] (実施例20)

(N-メチロールアクリルアミド変性PVAの合成)

攪拌機、窒素導入口、添加剤導入口および開始剤添加口を備えた反応槽に酢酸ビニル2100g、メタノール525g、モノマーとしてN-メチロールアクリルアミドを27g仕込み、60℃に昇温した後30分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。反応槽内の温度を60℃に調整し、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)1.1gを加えて重合を開始した。重合中は重合温度を60℃に維持した。また重合中は重合反応液中の酢酸ビニルとN-メチロールアクリルアミドの比率が一定となるようにN-メチロールアクリルアミド10%メタノール溶液を逐次添加した。4時間後に重合率が50%に達したところで冷却して重合を停止した。停止までに添加したモノマー溶液の総量は140mlであった。次いで、減圧下にて未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニル(PVAc)のメタノール溶液を得た。こうして得られたPVAcを良溶媒としてアセトン、貧溶媒としてヘキサンを用いた再沈殿精製を5回行い、真空乾燥により乾燥させた。その後、得られたPVAcを重クロロホルムへ溶解して¹H-NMRの測定を実施した結果、変性量は1モル%であった。上記PVAcのメタノール溶液の濃度を30%に調整し、アルカリモル比(NaOHのモル数/PVAc中のビニルエステル単位のモル数)が0.008となるようにNaOHメタノール溶液(10%濃度)を添加してけん化した。得られたビニルアルコール系共重合体はメタノールで洗浄した。以上の操作により重合度1700、けん化度88モル%のビニルアルコール系共重合体を得た。

[0094] (Em-15の合成)

PVA-117に代えて上記N-メチロールアクリルアミド変性PVAを使用し、共重合モノマー(C)としてアクロレインジメチルアセタールを使

用しないこと以外は実施例 1 と同様にして E m - 1 5 を得た。E m - 1 5 の材料及び重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

[0095] (E m - 1 5 含有組成物の評価)

1 0 0 質量部の前記水性エマルジョン E m - 1 5 に、環状酸無水物 (E) として無水フタル酸を 1 質量部添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0096] (実施例 2 1)

(アクロレインジメチルアセタール変性 P V A の合成)

攪拌機、窒素導入口、添加剤導入口および開始剤添加口を備えた反応槽に酢酸ビニル 2 1 0 0 g、メタノール 2 8 8 g、モノマーとしてアクロレインジメチルアセタールを 2 8 g 仕込み、6 0 °C に昇温した後 3 0 分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。反応槽内の温度を 6 0 °C に調整し、2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) 0. 1 5 g を加えて重合を開始した。重合中は重合温度を 6 0 °C に維持した。4 時間後に重合率が 3 0 % に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、減圧下にて未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニル (P V A c) のメタノール溶液を得た。こうして得られた P V A c を良溶媒としてアセトン、貧溶媒としてヘキサンを用いた再沈殿精製を 5 回行い、真空乾燥により乾燥させた。その後、得られた P V A c を重クロロホルムへ溶解して ¹ H - N M R の測定を実施した結果、変性量は 1 モル%であった。上記 P V A c のメタノール溶液の濃度を 2 0 % に調整し、アルカリモル比 (N a O H のモル数 / P V A c 中のビニルエステル単位のモル数) が 0. 0 3 となるように N a O H メタノール溶液 (1 0 % 濃度) を添加してけん化した。得られたビニルアルコール系共重合体はメタノールで洗浄した。以上の操作により重合度 1 5 0 0、けん化度 9 8. 5 モル%のビニルアルコール系共重合体を得た。

[0097] (E m - 1 6 の合成)

P V A - 1 1 7 に代えて上記アクロレインジメチルアセタール変性 P V A

を使用し、共重合モノマー（C）としてアクロレインジメチルアセタールを0.1質量％使用したこと以外は実施例1と同様にしてEm-16を得た。Em-16の材料及び重合安定性の評価結果を表1に示す。

[0098]（Em-16含有組成物の評価）

100質量部の前記水性エマルジョンEm-16に、環状酸無水物（E）として無水フタル酸を1質量部添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0099]（比較例1）

2-（6-ヘプテニル）-1，3-ジオキサラン使用しないこと以外は実施例12と同様にして水性エマルジョン（Em-18）を得た。Em-18の材料及び重合安定性の評価結果を表1に示す。前記水性エマルジョンEm-18を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0100]（比較例2）

100質量部の前記水性エマルジョンEm-18に、環状酸無水物（E）として無水フタル酸1質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0101]（比較例3）

（Em-10の合成）

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた1リットルガラス製重合容器に、イオン交換水300g、「PVA-117」（株式会社クラレ製、けん化度98.5モル％、平均重合度1700）19.5gを仕込み95℃で2時間攪拌し、完全に溶解した。さらに、酢酸ナトリウム（NaOAc）を0.2g添加し、混合溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、200rpmで攪拌しながら、60℃に昇温した後、酒石酸の

10%水溶液4.4g及び5%過酸化水素水3g（初期仕込みの全単量体に対し、モル比でそれぞれ0.015）をショット添加後、酢酸ビニル26g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が1%未満）を確認した。酒石酸の10%水溶液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234g及びN-メチロールアクリルアミド2.6gを2時間にわたって連続的に添加し、重合温度を80℃に維持して重合を完結させ、固形分濃度47.2%のポリ酢酸ビニル系エマルジョン（酢酸ビニル100の全量に対しN-メチロールアクリルアミド1質量%含有）が得られた。このエマルジョンの100質量部（固形分）に対して可塑剤としてフェノキシエタノール5質量部を添加混合した。得られたエマルジョン（Em-10）の重合安定性を評価したところ、ろ過残分が1.0%以下であった。Em-10の材料及び重合安定性の評価結果を表1に示す。

[0102]（Em-10の評価）

前記水性エマルジョンEm-10を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び水性エマルジョンの粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0103]（比較例4）

100質量部の前記水性エマルジョンEm-10に、環状酸無水物（E）の代わりにAICI₃ 1.5質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0104]（比較例5）

特許文献1（特開平8-60116号公報）の実施例1に記載された内容に従いエマルジョンEm-17を作製した。Em-17の材料及び重合安定性の評価結果を表1に示す。表1において、Mowiol（登録商標）18-88は、88モル%の加水分解度の部分的に加水分解されたポリビニルア

ルコールを表す。表2において、20%GABNAは、水にグルタル酸ジアルデヒドービスナトリウム亜硫酸水素塩を溶解した20%濃度溶液を表す。Em-17を用いて、上記方法に上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0105] (比較例6)

特許文献4(特開2001-123138号公報)の実施例1に記載された内容に従いエマルジョンEm-19を作製した。Em-19の材料及び重合安定性の評価結果を表1に示す。Em-19を用いて、上記方法に上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0106] (比較例7)

特許文献5(特表2003-517499号公報)の実施例5の参照番号5.2に記載された内容に従いエマルジョンEm-20を作製した。pHが2になるように10%塩酸を添加したEm-20を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0107] (比較例8)

100質量部の前記水性エマルジョンEm-10に、環状酸無水物(E)の代わりに30質量%の硫酸アルミニウム水溶液を5質量部を添加した水性エマルジョン組成物を用いて、上記方法に従って、各種条件下での接着性の評価、耐熱性評価、皮膜の耐着色性の評価及び粘度安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0108]

[表1]

	PVA系樹脂(A) 種類	共重合モノマー(B)		共重合モノマー(C) 種類	使用量 (質量%)	重合 安定性
		1	2			
Em-1	PVA-117	酢酸ビニル	-	アクロレインジメチルアセタール	2	○
Em-2	PVA-117	酢酸ビニル	-	アクロレインジエチルアセタール	5	○
Em-3	PVA-117	酢酸ビニル	-	N-2, 2-ジメチルエチルメタクリルアミド	8	○
Em-4	PVA-117	酢酸ビニル	-	2-(2-メチル-2-プロペニル)-1, 3-ジオキソラン	1	○
Em-5	PVA-117	酢酸ビニル	-	2-(6-ヘプテニル)-1, 3-ジオキソラン	0.05	○
Em-6	エチレン変性PVA1	酢酸ビニル	-	2-(6-ヘプテニル)-1, 3-ジオキソラン	0.05	○
Em-7	エチレン変性PVA2	酢酸ビニル	-	2-(6-ヘプテニル)-1, 3-ジオキソラン	0.1	○
Em-8	PVA-117	酢酸ビニル	-	アリリデンジアセタール	11	△
Em-9	PVA-217, PVA-205	酢酸ビニル	エチレン	アクロレインジメチルアセタール	1	○
Em-10	PVA-117	酢酸ビニル	-	N-メチロールアクリルアミド	1	○
Em-11	エチレン変性PVA1	酢酸ビニル	-	N-メチロールアクリルアミド	3	○
Em-12	エチレン変性PVA1	酢酸ビニル	-	ブトキシメチルアクリルアミド	3	○
Em-13	エチレン変性PVA1	酢酸ビニル	-	アクリルアミドグリコール酸メチル	3	○
Em-14	2-(6-ヘプテニル)-1, 3-ジオキソラン変性PVA	酢酸ビニル	-	使用なし	0	○
Em-15	N-メチロールアクリルアミド変性PVA	酢酸ビニル	-	使用なし	0	○
Em-16	アクロレインジメチルアセタール変性PVA	酢酸ビニル	-	アクロレインジメチルアセタール	0.1	○
Em-17	Mowiol® 18-88	酢酸ビニル	-	使用なし	0	○
Em-18	エチレン変性PVA1	酢酸ビニル	-	使用なし	0	○
Em-19	エチレン変性PVA ポリアクリル酸	酢酸ビニル	-	使用なし	0	○
Em-20	使用なし	メチルメタアクリレート	ブチルアクリレート	メタクリルアミドアセタールデヒドジメチルアセタール	5.7	○

[0109]

[表2]

	Em (D) 種類	環状酸無水物 (E)		使用量 (質量部/Em)	接着性試験			耐熱性 (kg/cm ²)	皮膜 着色	粘度 安定性
		種類	常態 (kg/cm ²)		耐温水性 (kg/cm ²)	耐煮沸性 (kg/cm ²)				
実施例1	Em-1	無水マレイン酸	115	1	41	35	45	○	○	
実施例2	Em-2	無水マレイン酸	115	5	41	35	44	○	○	
実施例3	Em-3	無水マレイン酸	119	10	34	30	40	○	○	
実施例4	Em-4	無水フタル酸	117	0.1	39	35	43	○	◎	
実施例5	Em-5	無水フタル酸	120	0.1	38	40	43	○	◎	
実施例6	Em-5	25% ISOBAM 10 (中和度; 0.4)	105	4	40	39	48	○	○	
実施例7	Em-5	ISOBAN 104	117	20	43	46	50	○	○	
実施例8	Em-5	25% ISOBAM 304 (中和度; 0.6)	120	4	39	38	49	○	○	
実施例9	Em-5	エチレン/無水マレイン酸共重合体	120	1	42	40	51	○	○	
実施例10	Em-5	アラスター703S	119	3	41	40	51	○	○	
実施例11	Em-5	AN-119	125	1	41	40	50	○	○	
実施例12	Em-6	無水フタル酸	119	0.1	40	37	48	○	◎	
実施例13	Em-7	無水フタル酸	121	0.1	37	33	49	○	◎	
実施例14	Em-8	無水コハク酸	118	1	38	33	49	△	○	
実施例15	Em-9	無水ゲルタル酸	120	1	38	40	47	○	○	
実施例16	Em-11	無水フタル酸	120	0.5	40	41	55	○	◎	
実施例17	Em-12	無水フタル酸	114	0.5	37	34	51	○	◎	
実施例18	Em-13	無水フタル酸	117	0.5	38	34	48	○	◎	
実施例19	Em-14	無水フタル酸	117	1	44	32	40	○	◎	
実施例20	Em-15	無水フタル酸	112	1	48	33	42	○	◎	
実施例21	Em-16	無水フタル酸	123	1	52	48	59	○	○	
比較例1	Em-18	なし	99	0	24	測定不可	34	○	◎	
比較例2	Em-18	無水フタル酸	104	1	22	測定不可	36	○	◎	
比較例3	Em-10	なし	114	0	10	7	36	○	◎	
比較例4	Em-10	(AlCl ₃)	115	1.5	14	22	47	×	△	
比較例5	Em-17	(AlCl ₃ , 20% GABNA)	122	3.4, 2.5	56	45	64	△	×	
比較例6	Em-19	なし	119	0	24	27	38	○	△	
比較例7	Em-20	10% 塩酸	117	(pH 2)	46	35	30	×	△	
比較例8	Em-10	30% 硫酸アルミニウム	110	5	20	26	50	×	△	

表中、「質量部/Em」は水性エマルジョン(D) 100質量部に対する環状酸無水物(E)の使用量(質量部)を示す。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明の水性エマルジョン組成物は、耐熱性に優れ、耐水性、耐温水性、及び耐沸騰水性にも優れ、木工用、紙工用等の接着用途をはじめ、塗料、繊維加工等に使用できる。

請求の範囲

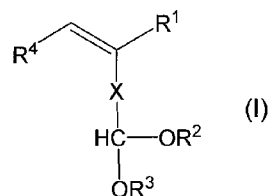
[請求項1]

水性エマルジョン（D）と、環状酸無水物（E）とを含有し、

前記水性エマルジョン（D）が、エチレン性不飽和単量体（B）を有する重合体（X）、ポリビニルアルコール系樹脂（A）、及び水を含有し、

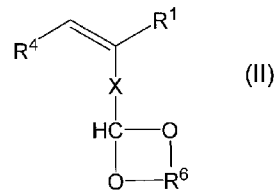
前記ポリビニルアルコール系樹脂（A）又は前記重合体（X）の少なくともどちらか一方が、下記式（I）、（I I）、（I I I）又は（I V）で表される単量体（C）由来の構造単位を主鎖中に有する、水性エマルジョン組成物。

[化1]



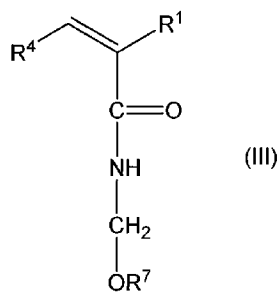
（式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～8の直鎖状のアルキル基又は $\text{---CH}_2\text{---COOM}$ であり、ここでMは水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数2～8のアルキルカルボニル基であり、 R^4 は水素原子又は ---COOM であり、ここでMは水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、Xは $\text{---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---CO---NH---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---NH---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---CO---O---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---O---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、 $\text{---NR}^5\text{---CO---(CH}_2)_n\text{---}$ 、又は $\text{---CO---NR}^5\text{---(CH}_2)_n\text{---}$ であり、ここで R^5 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～8の整数である。）

[化2]



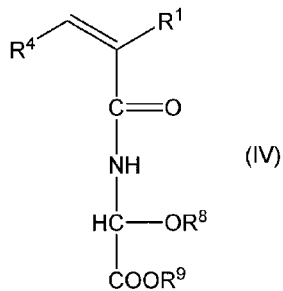
(式中、 R^1 、 R^4 及び X は、上記と同一意味を有し、 R^6 は $-(CH_2-CH_2)_m-$ であり、 m は1～3の整数である。)

[化3]



(式中、 R^1 及び R^4 は、上記と同一意味を有し、 R^7 は水素原子又は炭素数1～6の直鎖アルキル基である。)

[化4]



(式中、 R^1 及び R^4 は、上記と同一意味を有し、 R^8 及び R^9 は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6の直鎖アルキル基である。)

[請求項2] 重合体(X)が式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表される単量体(C)由来の構造単位を主鎖中に有する、請求項1に記載の水性エマルジョン組成物。

[請求項3] 単量体(C)が式(II)又は式(III)で表される単量体であ

る、請求項 1 又は 2 に記載の水性エマルジョン組成物。

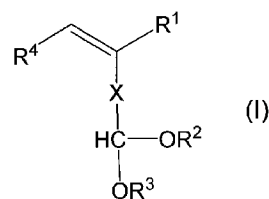
[請求項 4] 式 (I I) において X が $-(CH_2)_n-$ である、又は式 (I I I) において R^7 が水素原子である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の水性エマルジョン組成物。

[請求項 5] エチレン性不飽和単量体 (B) が、ビニルエステル系単量体及びジエン系単量体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の水性エマルジョン組成物。

[請求項 6] ポリビニルアルコール系樹脂 (A) がさらにエチレン単位を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれかに 1 項に記載の水性エマルジョン組成物。

[請求項 7] ポリビニルアルコール系樹脂 (A) の存在下、エチレン性不飽和単量体 (B) と、下記式 (I)、(I I)、(I I I) 又は (I V) で表される単量体 (C) とを乳化重合して、重合体 (X)、ビニルアルコール系樹脂 (A) 及び水を含有する水性エマルジョン (D) を得る工程〔1〕と、前記水性エマルジョン (D) と環状酸無水物 (E) とを混合する工程〔2〕を有する、請求項 1 に記載された水性エマルジョン組成物の製造方法。

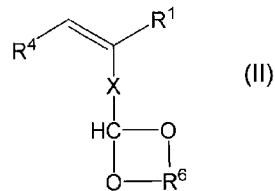
[化 5]



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ～ 8 の直鎖状のアルキル基又は $-CH_2-COO M$ であり、ここで M は水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基又は炭素数 2 ～ 8 のアルキルカルボニル基であり、 R^4 は水素原子又は $-COO M$ であり、ここで M は水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、X は $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-NH-(CH_2)_n-$ 、 $-NH-CO-(CH_2)_n-$

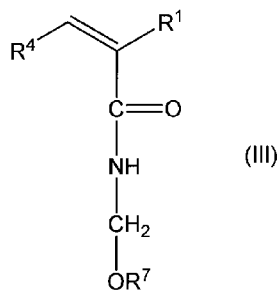
—、—CO—(CH₂)_n—、—CO—O—(CH₂)_n—、—O—CO—(CH₂)_n—、—NR⁵—CO—(CH₂)_n—、又は—CO—NR⁵—(CH₂)_n—であり、ここでR⁵は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～8の整数である。)

[化6]



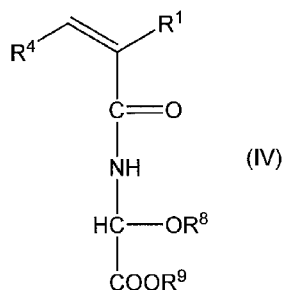
(式中、R¹、R⁴及びXは、上記と同一意味を有し、R⁶は—(CH₂)_m—であり、mは1～3の整数である。)

[化7]



(式中、R¹及びR⁴は、上記と同一意味を有し、R⁷は水素原子又は炭素数1～6の直鎖アルキル基である。)

[化8]

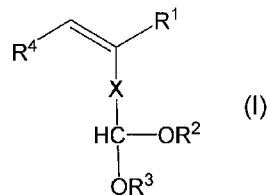


(式中、R¹及びR⁴は、上記と同一意味を有し、R⁸及びR⁹は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6の直鎖アルキル基である。)

[請求項8] 工程〔1〕における単量体（C）の使用量が、エチレン性不飽和単量体（B）の全量に対して0.01～10質量%である、請求項7に記載の水性エマルジョン組成物の製造方法。

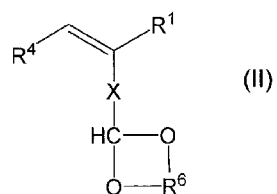
[請求項9] 下記式（I）、（II）、（III）又は（IV）で表される単量体（C）由来の構造単位を主鎖中に有するポリビニルアルコール系樹脂（A）の存在下、エチレン性不飽和単量体（B）を乳化重合して、重合体（X）、ポリビニルアルコール系樹脂（A）及び水を含有する水性エマルジョン（D）を得る工程〔1'〕と、前記水性エマルジョン（D）と環状酸無水物（E）とを混合する工程〔2'〕を有する、請求項1に記載された水性エマルジョン組成物の製造方法。

[化9]



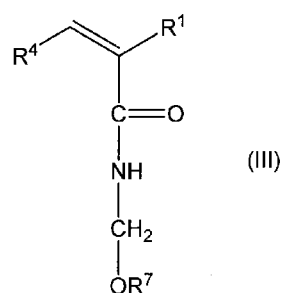
（式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～8の直鎖状のアルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{COOM}$ であり、ここでMは水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数2～8のアルキルカルボニル基であり、 R^4 は水素原子又は $-\text{COOM}$ であり、ここでMは水素原子、メチル基、アルカリ金属又はアンモニウム基であり、Xは $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{NR}^5-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は $-\text{CO}-\text{NR}^5-(\text{CH}_2)_n-$ であり、ここで R^5 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～8の整数である。）

[化10]



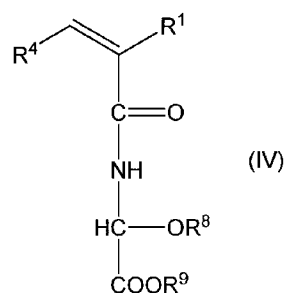
(式中、 R^1 、 R^4 及び X は、上記と同一意味を有し、 R^6 は $-(CH_2)_m-$ であり、 m は1～3の整数である。)

[化11]



(式中、 R^1 及び R^4 は、上記と同一意味を有し、 R^7 は水素原子又は炭素数1～6の直鎖アルキル基である。)

[化12]



(式中、 R^1 及び R^4 は、上記と同一意味を有し、 R^8 及び R^9 は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6の直鎖アルキル基である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/003070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/00(2006.01)i, C08F2/30(2006.01)i, C08K5/092(2006.01)i, C08L31/04(2006.01)i, C08L35/00(2006.01)i

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)

C08F8/00-8/50, C08F2/22-2/30, C08K5/092, C08L31/04, C08L35/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 47-41727 B1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 21 October 1972 (21.10.1972), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2008-184495 A (Kuraray Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims; paragraphs [0026], [0030] (Family: none)	1-9
A	JP 10-231330 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 September 1998 (02.09.1998), claims; paragraphs [0027] to [0031], [0034] (Family: none)	1-9

☒ 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
05 September 2016 (05.09.16)

Date of mailing of the international search report
13 September 2016 (13.09.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/003070

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-195036 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 27 August 1987 (27.08.1987), claims; examples & EP 237643 A2 claims; examples	1-9
A	JP 55-12173 A (Kuraray Co., Ltd.), 28 January 1980 (28.01.1980), claims; page 2, upper left column, line 3 to upper right column, line 9; examples (Family: none)	1-9
A	JP 52-50360 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 April 1977 (22.04.1977), claims; page 3, upper left column, line 7 to upper right column, line 12; examples 1, 3 (Family: none)	1-9
A	JP 2005-126544 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F8/00(2006.01)i, C08F2/30(2006.01)i, C08K5/092(2006.01)i, C08L31/04(2006.01)i, C08L35/00(2006.01)i

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））

Int.Cl. C08F8/00-8/50, C08F2/22-2/30, C08K5/092, C08L31/04, C08L35/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 47-41727 B1（日本合成化学工業株式会社）1972.10.21, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2008-184495 A（株式会社クラレ）2008.08.14, 特許請求の範囲, [0026], [0030]（ファミリーなし）	1-9
A	JP 10-231330 A（株式会社クラレ）1998.09.02, 特許請求の範囲, [0027]-[0031], [0034]（ファミリーなし）	1-9

☒ 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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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）
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.2016

国際調査報告の発送日

13.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
A	JP 62-195036 A (エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレイテッド) 1987.08.27, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 237643 A2, 特許請求の範囲, 実施例	1-9
A	JP 55-12173 A (株式会社クラレ) 1980.01.28, 特許請求の範囲, 第2 頁左上欄3行-右上欄9行, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 52-50360 A (株式会社クラレ) 1977.04.22, 特許請求の範囲, 第3 頁左上欄7行-右上欄12行, 実施例 1, 3 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2005-126544 A (日本合成化学工業株式会社) 2005.05.19, 特許 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9