

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4920443号
(P4920443)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 29/04 (2006.01) CO8L 29/04 Z
CO8L 33/02 (2006.01) CO8L 33/02
CO8F 220/06 (2006.01) CO8F 220/06

請求項の数 6 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-34867 (P2007-34867) (22) 出願日 平成19年2月15日(2007.2.15) (65) 公開番号 特開2008-195889 (P2008-195889A) (43) 公開日 平成20年8月28日(2008.8.28) 審査請求日 平成21年9月29日(2009.9.29)</p>	<p>(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 新居 真輔 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内 (72) 発明者 楠藤 健 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内 (72) 発明者 仲前 昌人 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内 審査官 川上 智昭</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合度が300~4000、けん化度が85~99.99モル%であるポリビニルアルコール系重合体(A)、およびアクリル酸とアセタール基含有エチレン性不飽和単量体との共重合により得られる、該アセタール基含有エチレン性不飽和単量体由来する単位を0.1~99モル%含むポリアクリル酸系共重合体(B)を含有する耐水性組成物であって、(A)成分と(B)成分の重量比(A):(B)が99:1~50:50である耐水性組成物。

【請求項2】

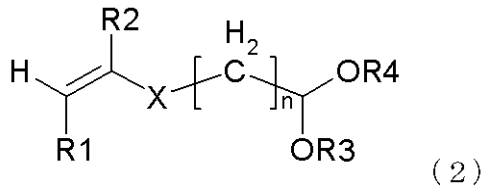
ポリビニルアルコール系重合体(A)の水酸基含有量とポリアクリル酸系共重合体(B)のアセタール基含有量が以下に示される関係式を満足する請求項1記載の耐水性組成物。

0.02 [ポリアクリル酸系共重合体のアセタール基含有量(モル)/ポリビニルアルコールの水酸基含有量(モル)] × 100 > 20・・・(1)

【請求項3】

アセタール基含有モノエチレン性不飽和単量体が式(2)で表される請求項1または2に記載の耐水性組成物。

【化 1】



(式中、R 1 は水素原子または - C O O M であり、ここで M は水素原子、アルカリ金属またはアンモニウム基を意味し、R 2 は水素原子、メチル基または - C H ₂ - C O O M であり、ここで M は前記定義のとおりであり、R 3 および R 4 は同一または異なりそれぞれ炭素数 1 ~ 4 の飽和アルキル基であり、X は - C O - 、 - C O - O - または - C O - N R 5 であり、ここで R 5 は水素原子または炭素数 1 ~ 4 の飽和アルキル基を意味し、n は 1 ~ 8 の整数である。)

10

【請求項 4】

式 (2) において n が 1 または 2 である請求項 3 記載の耐水性組成物。

【請求項 5】

ポリビニルアルコール系重合体 (A) がエチレン変性ポリビニルアルコール系重合体である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の耐水性組成物。

【請求項 6】

ポリビニルアルコール系重合体 (A) がアセトアセチル変性ポリビニルアルコール系重合体である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の耐水性組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐水性および安全性に優れた組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアルコール系重合体 (以下、PVA と略称する) は、造膜性および強度において他の水溶性樹脂の追随を許さぬ性能を有することから、各種バインダー、接着剤または表面処理剤として広く使用されている。しかしながら、PVA は水溶性であるために、耐水性が低いという欠点があり、この欠点を改良するために種々の方法が検討されてきた。その方法として、例えば、(1) PVA をグリオキザール、グルタルアルデヒドまたはジアルデヒド澱粉、水溶性エポキシ化合物、メチロール化合物等で架橋させる方法、(2) カルボン酸含有 PVA をポリアミドエピクロルヒドリン樹脂で架橋させる方法、(3) アセトアセチル基含有 PVA をグリオキザール等の多価アルデヒド化合物で架橋させる方法、(4) ジアセトン基含有 PVA をヒドラジド化合物で架橋させる方法、などが知られている (非特許文献 1)。

30

上記の (1) の方法によれば、架橋により得られる変性 PVA を高温で長時間熱処理することにより、ある程度の耐水性が発現することが知られている。しかしながら、(1) および (3) の方法で用いられるグリオキザール等の低分子ジアルデヒド化合物の多くに変異原性が認められ、安全性に問題がある。また、(2) ~ (4) の方法は、十分な耐水性が発現しないことや、PVA を架橋剤と混合したときの水溶液の粘度安定性が悪い等の問題点を有している。

40

【0003】

この出願の発明に関連する先行技術文献としては次のものがある。

【非特許文献 1】水溶性・水分散型高分子材料の最新技術動向と工業応用、日本化学情報株式会社出版、2001年、567 ~ 589 頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

50

本発明の目的は、冷水だけでなく熱水に対しても著しく優れた耐水性を示し、安全性の高い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】

【0005】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、重合度が300～4000、けん化度が85～99.99モル%であるポリビニルアルコール系重合体(A)、およびアクリル酸とアセタール基含有エチレン性不飽和単量体との共重合により得られる、該アセタール基含有エチレン性不飽和単量体由来する単位を0.1～99モル%含むポリアクリル酸系共重合体(B)を含有する耐水性組成物であって、(A)成分と(B)成分の重量比(A):(B)が99:1～50:50である耐水性組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

10

【発明の効果】

【0006】

本発明の耐水性組成物は、冷水だけでなく熱水に対しても著しく優れた耐水性を示し、さらに、変異原性を持った低分子化合物を使用しないことから、安全性の点でも優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明において用いられるPVA(A)は、水溶性であればいずれでもよく、無変性PVAの他に、変性されたPVAの例として、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸を共重合させたカルボキシル変性PVA、スルホン酸やリン酸を共重合させたアニオン変性PVA、メタクリルアミドプロピル-t-アンモニウムクロライド等のカチオン基を含有する単量体を共重合させたカチオン変性PVA、アセトアセチル基やシリル基を導入した変性PVA、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンアクリレート、ジアセトンメタクリレートなどのジアセトン基を含有する単量体を共重合させたジアセトン変性PVA、長鎖アルキル基を有するビニルエーテル、ビニルエステル、(メタ)アクリルアミド、エチレンで代表される-オレフィン等を共重合させた変性PVA等を挙げることができる。これらの中でも、エチレンを共重合させた変性PVA(エチレン変性PVA)およびアセトアセチル基を導入した変性PVA(アセトアセチル変性PVA)を用いることが好ましい。

20

30

【0008】

PVA(A)としてエチレンを共重合させた変性PVAを用いる場合の、エチレンによる変性量は0.1～20モル%であることが好ましく、2.0～10モル%であることがより好ましい。変性量が0.1モル%未満の場合には、組成物の耐水性向上の効果が十分発現しない場合があり、変性量が20モル%を超えると、変性PVAの水溶性が低下する場合がある。

【0009】

PVA(A)としてアセトアセチル基を導入した変性PVAを用いる場合の、アセトアセチル基による変性量は2.0～20モル%であることが好ましく、2.0～10モル%であることがより好ましい。変性量が2.0モル%未満の場合には、組成物の耐水性向上の効果が十分発現しない場合があり、変性量が20モル%を超えると、組成物の耐水性が低下する場合がある。

40

【0010】

本発明において用いられるPVA(A)の重合度は300～4000であり、より好ましくは500～4000であり、特に好ましいのは1000～4000である。重合度が300未満のPVAを用いると、得られる組成物の耐水性が低下する場合がある。

【0011】

本発明において用いられるPVA(A)のけん化度は85～99.99モル%であり、より好ましくは98.0～99.9モル%である。PVAのけん化度が85モル%未満の場合には、得られる組成物の耐水性が低下する場合があり、けん化度が99.99モル%

50

を超えると、PVAの生産が困難になるので実用的でない。

【0012】

本発明において用いられるポリアクリル酸系共重合体（以下、PAA系共重合体と略称する）（B）は、アクリル酸とアセタール基含有エチレン性不飽和単量体とを共重合させることによって得られる。

PAA系共重合体に含まれる、アセタール基含有エチレン性不飽和単量体に由来する単位の割合（以下、アセタール変性量と略称する）は0.1～99モル%であり、より好ましくは1～50モル%であり、特に好ましくは4～50モル%である。アセタール変性量が0.1モル%未満の場合、アセタール基含有エチレン性不飽和単量体を用いたことによる効果が十分現われない場合があり、アセタール変性量が99モル%を超える場合、その

10

【0013】

PAA系共重合体（B）のアセタール変性量は、プロトンNMRから求めることができる。

アセタール基含有エチレン性不飽和単量体として、N-2,2-ジメトキシエチル（メタ）アクリルアミドを用いた場合に得られるPAA系共重合体を例にとってアセタール変性量の求め方を説明すると、該PAA系共重合体をD₂Oに溶解させ、500MHzのプロトンNMR（JEOL GX-500）を用いて室温でプロトンNMRを測定する。その測定の結果得られるアクリル酸の主鎖メチンに由来するピーク（2.0～2.4ppm）と-CH-(OCH₃)₂のメチンに由来するピーク（4.1～4.5ppm）から、下記式を用いてアセタール変性量を算出する。

20

アセタール変性量（モル%）= { のプロトン数 / (のプロトン数 + のプロトン数) } × 100

【0014】

本発明において用いられるPAA系共重合体（B）の分子量は、1000～100万であることが好ましい。分子量が100万を超える場合、PAA系共重合体の水溶性が低下する場合がある。

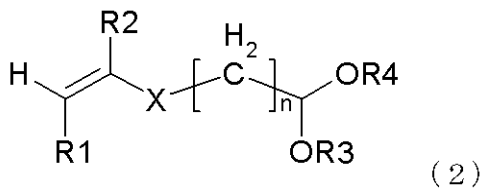
【0015】

本発明において、PAA系共重合体（B）の製造に用いられるアセタール含有モノエチレン性不飽和単量体は式（2）で表すことができる。

30

【0016】

【化1】



（式中、R1は水素原子または-COOMであり、ここでMは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウム基を意味し、R2は水素原子、メチル基または-CH₂-COOMであり、ここでMは前記定義のとおりであり、R3およびR4は同一または異なりそれぞれ炭素数1～4の飽和アルキル基であり、Xは-CO-、-CO-O-または-CO-NR5であり、ここでR5は水素原子または炭素数1～4の飽和アルキル基を意味し、nは1～8の整数である。）

40

アセタール含有モノエチレン性不飽和単量体の具体例としては、N-2,2-ジメトキシエチルアクリルアミド、N-2,2-ジエトキシエチルアクリルアミド、N-2,2-ジイソプロポキシエチルアクリルアミド、N-2,2-ジブトキシエチルアクリルアミド、N-2,2-ジ-t-ブトキシエチルアクリルアミド、N-2,2-ジメトキシエチルメタクリルアミド、N-2,2-ジエトキシエチルメタクリルアミド、N-2,2-ジイ

50

ソプロポキシエチルメタクリルアミド、N - 2 , 2 - ジプトキシエチルメタクリルアミド、N - 2 , 2 - ジ - t - ブトキシエチルメタクリルアミド、N - 3 , 3 - ジメトキシプロピルアクリルアミド、N - 3 , 3 - ジエトキシプロピルアクリルアミド、N - 3 , 3 - ジイソプロポキシプロピルアクリルアミド、N - 3 , 3 - ジプトキシプロピルアクリルアミド、N - 3 , 3 - ジ - t - ブトキシプロピルアクリルアミド、N - 3 , 3 - ジメトキシプロピルメタクリルアミド、N - 3 , 3 - ジエトキシプロピルメタクリルアミド、N - 3 , 3 - ジイソプロポキシプロピルメタクリルアミド、N - 3 , 3 - ジプトキシプロピルメタクリルアミド、N - 3 , 3 - ジ - t - ブトキシプロピルメタクリルアミド、N - 4 , 4 - ジメトキシブチルアクリルアミド、N - 4 , 4 - ジエトキシブチルアクリルアミド、N - 4 , 4 - ジイソプロポキシブチルアクリルアミド、N - 4 , 4 - ジプトキシブチルアクリルアミド、N - 4 , 4 - ジ - t - ブトキシブチルアクリルアミド、N - 4 , 4 - ジメトキシブチルメタクリルアミド、N - 4 , 4 - ジエトキシブチルメタクリルアミド、N - 4 , 4 - ジイソプロポキシブチルメタクリルアミド、N - 4 , 4 - ジプトキシブチルメタクリルアミド、N - 4 , 4 - ジ - t - ブトキシブチルメタクリルアミド、N - メチル - N - 2 , 2 - ジメトキシエチルアクリルアミド、N - メチル - N - 2 , 2 - ジエトキシエチルアクリルアミド、N - メチル - N - 2 , 2 - ジイソプロポキシエチルアクリルアミド、N - メチル - N - 2 , 2 - ジプトキシエチルアクリルアミド、N - メチル - N - 2 , 2 - ジ - t - ブトキシエチルアクリルアミド、N - メチル - N - 2 , 2 - ジメトキシエチルメタクリルアミド、N - メチル - N - 2 , 2 - ジイソプロポキシエチルメタクリルアミド、N - メチル - N - 2 , 2 - ジ
 10
 20
 30
 40
 50
 60
 70
 80
 90
 100
 110
 120
 130
 140
 150
 160
 170
 180
 190
 200
 210
 220
 230
 240
 250
 260
 270
 280
 290
 300
 310
 320
 330
 340
 350
 360
 370
 380
 390
 400
 410
 420
 430
 440
 450
 460
 470
 480
 490
 500
 510
 520
 530
 540
 550
 560
 570
 580
 590
 600
 610
 620
 630
 640
 650
 660
 670
 680
 690
 700
 710
 720
 730
 740
 750
 760
 770
 780
 790
 800
 810
 820
 830
 840
 850
 860
 870
 880
 890
 900
 910
 920
 930
 940
 950
 960
 970
 980
 990
 1000
 1010
 1020
 1030
 1040
 1050
 1060
 1070
 1080
 1090
 1100
 1110
 1120
 1130
 1140
 1150
 1160
 1170
 1180
 1190
 1200
 1210
 1220
 1230
 1240
 1250
 1260
 1270
 1280
 1290
 1300
 1310
 1320
 1330
 1340
 1350
 1360
 1370
 1380
 1390
 1400
 1410
 1420
 1430
 1440
 1450
 1460
 1470
 1480
 1490
 1500
 1510
 1520
 1530
 1540
 1550
 1560
 1570
 1580
 1590
 1600
 1610
 1620
 1630
 1640
 1650
 1660
 1670
 1680
 1690
 1700
 1710
 1720
 1730
 1740
 1750
 1760
 1770
 1780
 1790
 1800
 1810
 1820
 1830
 1840
 1850
 1860
 1870
 1880
 1890
 1900
 1910
 1920
 1930
 1940
 1950
 1960
 1970
 1980
 1990
 2000
 2010
 2020
 2030
 2040
 2050
 2060
 2070
 2080
 2090
 2100
 2110
 2120
 2130
 2140
 2150
 2160
 2170
 2180
 2190
 2200
 2210
 2220
 2230
 2240
 2250
 2260
 2270
 2280
 2290
 2300
 2310
 2320
 2330
 2340
 2350
 2360
 2370
 2380
 2390
 2400
 2410
 2420
 2430
 2440
 2450
 2460
 2470
 2480
 2490
 2500
 2510
 2520
 2530
 2540
 2550
 2560
 2570
 2580
 2590
 2600
 2610
 2620
 2630
 2640
 2650
 2660
 2670
 2680
 2690
 2700
 2710
 2720
 2730
 2740
 2750
 2760
 2770
 2780
 2790
 2800
 2810
 2820
 2830
 2840
 2850
 2860
 2870
 2880
 2890
 2900
 2910
 2920
 2930
 2940
 2950
 2960
 2970
 2980
 2990
 3000
 3010
 3020
 3030
 3040
 3050
 3060
 3070
 3080
 3090
 3100
 3110
 3120
 3130
 3140
 3150
 3160
 3170
 3180
 3190
 3200
 3210
 3220
 3230
 3240
 3250
 3260
 3270
 3280
 3290
 3300
 3310
 3320
 3330
 3340
 3350
 3360
 3370
 3380
 3390
 3400
 3410
 3420
 3430
 3440
 3450
 3460
 3470
 3480
 3490
 3500
 3510
 3520
 3530
 3540
 3550
 3560
 3570
 3580
 3590
 3600
 3610
 3620
 3630
 3640
 3650
 3660
 3670
 3680
 3690
 3700
 3710
 3720
 3730
 3740
 3750
 3760
 3770
 3780
 3790
 3800
 3810
 3820
 3830
 3840
 3850
 3860
 3870
 3880
 3890
 3900
 3910
 3920
 3930
 3940
 3950
 3960
 3970
 3980
 3990
 4000
 4010
 4020
 4030
 4040
 4050
 4060
 4070
 4080
 4090
 4100
 4110
 4120
 4130
 4140
 4150
 4160
 4170
 4180
 4190
 4200
 4210
 4220
 4230
 4240
 4250
 4260
 4270
 4280
 4290
 4300
 4310
 4320
 4330
 4340
 4350
 4360
 4370
 4380
 4390
 4400
 4410
 4420
 4430
 4440
 4450
 4460
 4470
 4480
 4490
 4500
 4510
 4520
 4530
 4540
 4550
 4560
 4570
 4580
 4590
 4600
 4610
 4620
 4630
 4640
 4650
 4660
 4670
 4680
 4690
 4700
 4710
 4720
 4730
 4740
 4750
 4760
 4770
 4780
 4790
 4800
 4810
 4820
 4830
 4840
 4850
 4860
 4870
 4880
 4890
 4900
 4910
 4920
 4930
 4940
 4950
 4960
 4970
 4980
 4990
 5000
 5010
 5020
 5030
 5040
 5050
 5060
 5070
 5080
 5090
 5100
 5110
 5120
 5130
 5140
 5150
 5160
 5170
 5180
 5190
 5200
 5210
 5220
 5230
 5240
 5250
 5260
 5270
 5280
 5290
 5300
 5310
 5320
 5330
 5340
 5350
 5360
 5370
 5380
 5390
 5400
 5410
 5420
 5430
 5440
 5450
 5460
 5470
 5480
 5490
 5500
 5510
 5520
 5530
 5540
 5550
 5560
 5570
 5580
 5590
 5600
 5610
 5620
 5630
 5640
 5650
 5660
 5670
 5680
 5690
 5700
 5710
 5720
 5730
 5740
 5750
 5760
 5770
 5780
 5790
 5800
 5810
 5820
 5830
 5840
 5850
 5860
 5870
 5880
 5890
 5900
 5910
 5920
 5930
 5940
 5950
 5960
 5970
 5980
 5990
 6000
 6010
 6020
 6030
 6040
 6050
 6060
 6070
 6080
 6090
 6100
 6110
 6120
 6130
 6140
 6150
 6160
 6170
 6180
 6190
 6200
 6210
 6220
 6230
 6240
 6250
 6260
 6270
 6280
 6290
 6300
 6310
 6320
 6330
 6340
 6350
 6360
 6370
 6380
 6390
 6400
 6410
 6420
 6430
 6440
 6450
 6460
 6470
 6480
 6490
 6500
 6510
 6520
 6530
 6540
 6550
 6560
 6570
 6580
 6590
 6600
 6610
 6620
 6630
 6640
 6650
 6660
 6670
 6680
 6690
 6700
 6710
 6720
 6730
 6740
 6750
 6760
 6770
 6780
 6790
 6800
 6810
 6820
 6830
 6840
 6850
 6860
 6870
 6880
 6890
 6900
 6910
 6920
 6930
 6940
 6950
 6960
 6970
 6980
 6990
 7000
 7010
 7020
 7030
 7040
 7050
 7060
 7070
 7080
 7090
 7100
 7110
 7120
 7130
 7140
 7150
 7160
 7170
 7180
 7190
 7200
 7210
 7220
 7230
 7240
 7250
 7260
 7270
 7280
 7290
 7300
 7310
 7320
 7330
 7340
 7350
 7360
 7370
 7380
 7390
 7400
 7410
 7420
 7430
 7440
 7450
 7460
 7470
 7480
 7490
 7500
 7510
 7520
 7530
 7540
 7550
 7560
 7570
 7580
 7590
 7600
 7610
 7620
 7630
 7640
 7650
 7660
 7670
 7680
 7690
 7700
 7710
 7720
 7730
 7740
 7750
 7760
 7770
 7780
 7790
 7800
 7810
 7820
 7830
 7840
 7850
 7860
 7870
 7880
 7890
 7900
 7910
 7920
 7930
 7940
 7950
 7960
 7970
 7980
 7990
 8000
 8010
 8020
 8030
 8040
 8050
 8060
 8070
 8080
 8090
 8100
 8110
 8120
 8130
 8140
 8150
 8160
 8170
 8180
 8190
 8200
 8210
 8220
 8230
 8240
 8250
 8260
 8270
 8280
 8290
 8300
 8310
 8320
 8330
 8340
 8350
 8360
 8370
 8380
 8390
 8400
 8410
 8420
 8430
 8440
 8450
 8460
 8470
 8480
 8490
 8500
 8510
 8520
 8530
 8540
 8550
 8560
 8570
 8580
 8590
 8600
 8610
 8620
 8630
 8640
 8650
 8660
 8670
 8680
 8690
 8700
 8710
 8720
 8730
 8740
 8750
 8760
 8770
 8780
 8790
 8800
 8810
 8820
 8830
 8840
 8850
 8860
 8870
 8880
 8890
 8900
 8910
 8920
 8930
 8940
 8950
 8960
 8970
 8980
 8990
 9000
 9010
 9020
 9030
 9040
 9050
 9060
 9070
 9080
 9090
 9100
 9110
 9120
 9130
 9140
 9150
 9160
 9170
 9180
 9190
 9200
 9210
 9220
 9230
 9240
 9250
 9260
 9270
 9280
 9290
 9300
 9310
 9320
 9330
 9340
 9350
 9360
 9370
 9380
 9390
 9400
 9410
 9420
 9430
 9440
 9450
 9460
 9470
 9480
 9490
 9500
 9510
 9520
 9530
 9540
 9550
 9560
 9570
 9580
 9590
 9600
 9610
 9620
 9630
 9640
 9650
 9660
 9670
 9680
 9690
 9700
 9710
 9720
 9730
 9740
 9750
 9760
 9770
 9780
 9790
 9800
 9810
 9820
 9830
 9840
 9850
 9860
 9870
 9880
 9890
 9900
 9910
 9920
 9930
 9940
 9950
 9960
 9970
 9980
 9990
 10000

が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
 上記式(2)において、R1は水素原子であることが好ましく、R2は水素原子またはメチル基であることが好ましく、R3およびR4はともにメチル基であることが好ましく、Xは-CO-N(H)-または-CO-N(CH3)-であることが好ましい。また、nは1または2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

さらには、上記式(2)において、R1が水素原子であり、R2が水素原子またはメチル基であり、R3およびR4がともにメチル基であり、Xが-CO-N(H)-または-CO-N(CH3)-であり、nが1であることがより好ましい。

【0017】

アクリル酸とアセタール基含有エチレン性不飽和単量体とを共重合させるのに用いられる重合方式としては、回分重合法、半回分重合法、連続重合法および半連続重合法のうちいずれの方法を採用してもよい。重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法などの公知の任意の方法を用いることができる。その中でも、溶液重合法が好適に採用される。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などが適宜選ばれる。アゾ系開始剤としては、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)などが挙げられ

、過氧化物系開始剤としては、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など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、 - 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など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などが挙げられる。さらには、上記の開始剤に、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを組み合わせて開始剤とすることもできる。また、レドックス系開始剤としては、上記の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、ロンガリットなどの還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。

10

【0018】

本発明の耐水性組成物においてPVA(A)およびPAA系共重合体(B)は、これら両成分の重量比(A):(B)が99:1~50:50となる量で用いられる。(A)成分と(B)成分の重量比は、90:10~50:50であることが好ましく、80:20~50:50であることがさらに好ましい。PAA系共重合体の用いられる割合が50%を超えると、組成物の耐水性が低下する場合がある。

【0019】

本発明の耐水性組成物において、ポリアクリル酸系共重合体のアセタール基含有量とポリビニルアルコールの水酸基含有量が以下に示される関係式を満足することが好ましい。

0.02 [ポリアクリル酸系共重合体のアセタール基含有量(モル)/ポリビニルアルコールの水酸基含有量(モル)] × 100 > 20・・・(1)

20

ポリアクリル酸系共重合体のアセタール基含有量(モル)をポリビニルアルコールの水酸基含有量(モル)で除した値は、0.1~20であることがより好ましく、0.5~10であることがより好ましい。この値が0.02に満たない場合、組成物に含まれるアセタール基の割合が少なく、耐水性が発現しないことがある。

【0020】

本発明の耐水性組成物は通常、溶媒にPVA(A)およびPAA系共重合体(B)を溶解させるかまたは分散させた形態にして用いられる。本発明の耐水性組成物は、耐水性が損なわれない限り、その用途に応じて、溶媒、各種の添加剤、他の水溶性樹脂または高分子化合物の水溶性分散物等を含有させることができる。溶媒としては水が好ましく用いられるが、水と各種アルコール、ケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を併用することができる。また、添加剤としては、各種の消泡剤または分散剤、ノニオン性またはアニオン性界面活性剤、シランカップリング剤のほか、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のpH調整剤等を挙げることができる。

30

【0021】

本発明の耐水性組成物から形成される皮膜は、室温程度の穏やかな乾燥条件において形成された場合でも、十分な耐水性を発現するが、皮膜に熱処理を施すことにより、耐水性が飛躍的に向上する。また、耐水性組成物のpHを酸性にすることによっても、皮膜は極めて優れた耐水性を発現する。さらに、耐水性組成物のpHをアンモニアなどを用いて調整し、乾燥時にアンモニアが蒸発して組成物のpHが下がるような処理を行った場合にも、皮膜は優れた耐水性を発現する。

40

【0022】

本発明の耐水性組成物が優れた耐水性を発現する理由については十分解明されているわけではないが、PVA(A)とPAA系共重合体(B)との相溶性が著しく高いことから、(A)成分と(B)成分は分子レベルで相溶していることが考えられる。そのため、PAA系共重合体のアセタールユニットから生成するアルデヒドユニットとの架橋反応が進行すると共に、PVAのヒドロキシルユニットとPAA系共重合体のカルボキシルユニットとのエステル化が進行することにより、(A)成分と(B)成分との間で極めて強い橋かけ構造が形成され、このことが組成物の耐水性に大きな影響を与えていると推測される。

50

【実施例】

【0023】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、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い。以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断りのない限り重量基準を意味する。

【0024】

なお、実施例および比較例において、各種のPVAおよびPAA系共重合体を用いて形成された皮膜について、以下の方法にしたがって耐水性を評価した。

[皮膜の耐水性の評価]

PVAとPAA系共重合体を所定量の水に溶解させ、4%濃度の水溶液を調製した。調製された水溶液を20で流延して、厚さ40 μ mの皮膜を得、これに120で10時間の熱処理を施した。熱処理後の皮膜を縦5cm、横5cmの大きさに切り出し、試験片とした。試験片を90の蒸留水に1時間浸漬した後、回収し、表面に付着した水分をガーゼで拭き取り、そのときの重量(a)を測定した。この試験片をさらに105で16時間乾燥に付し、そのときの重量(b)を測定した。重量(a)を重量(b)で除した値(a/b)を求めてこれを膨潤度とし、以下の基準にしたがって判定した。

A: 2.5倍未満

B: 2.5倍以上3.0倍未満

C: 3.0倍以上4.5倍未満

D: 4.5倍以上6.0倍未満

E: 6.0倍以上または試験片が溶解し、回収できなかった

【0025】

[PAA系共重合体の製造]

PAA1の製造

攪拌機およびリフラスコンデンサーを備えた2Lの反応容器に、アクリル酸90g、N-2,2-ジメトキシエチルメタクリルアミド10gおよびメタノール400gを仕込み、内容を65に昇温した。次に30分間窒素バブリングし、十分に脱気を行った後に、開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1.0g添加した。開始剤を添加して3時間後に、さらに開始剤0.5gを追加して添加し、1時間追い込みを行った。その後メタノール500gを加えて冷却し、重合を停止した。このメタノール溶液を減圧条件下60において、乾燥させたところ90gの白色固体であるPAA系共重合体(PAA1)を得た。PAA1をD₂Oに溶解させ、¹H-NMRを測定したところ、1.5ppmおよび2.1ppm付近にポリアクリル酸の存在を示唆するピークを確認し、3.0~3.3ppm付近にジメチルアセタールのメトキシ基(-OCH₃)の存在を示すピークを認めた。また、このNMRスペクトルから算出したアセタールの変性量は5.5モル%であった。また、PAA1の重量平均分子量(Mw)をGPC[装置:150C-2(Waters社製)、カラム:GMPWXL(東ソー社製)、移動相:0.2Mリン酸Buffer、標品:PEO/PEG]を用いて測定したところ、Mwは42万であった。

【0026】

PAA2~4の製造

アクリル酸およびアセタール含有エチレン性不飽和単量体の種類および仕込み量、重合条件を表1に示す内容に変更した以外は、PAA1と同様の方法により各種のPAA系共重合体(PAA2~4)を製造した。

【0027】

PAA5の内容

無変性のPAA系重合体として、Aldrich Chemical Company, Inc.製ポリアクリル酸(Mw=2000)を使用した。

【0028】

10

20

30

40

【表 1】

PAA	初期仕込み				PAAの内容	
	アクリル酸 (部)	メタノール (部)	アセタール含有モノエチレン 性不飽和単量体	添加量 (部)	重量平 均分子 量	変性量 (モル%)
PAA1	90	400	N-2,2-ジメトキシエチル メタクリルアミド	10	42万	5.5
PAA2	50	400	↑	50	6万	24.5
PAA3	10	400	↑	90	1万	40.3
PAA4	90	400	4-[(2,2-ジメトキシエチル)ア ミノ]-4-オキソ-2-ブテン酸	10	35万	8.1
PAA5	-	-	-	-	0.2万	-

10

【0029】

[PVAの製造]

PVA1の製造

攪拌機、窒素導入口および開始剤添加口を備えた250Lの反応槽に酢酸ビニル70.0kg、メタノール30.0kgを仕込み、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。次に開始剤としてAIBNを10g添加し、重合を開始した。重合中は温度を60℃に維持し、4時間後に重合率が30%となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放した後、窒素ガスでバブリングした。次いで減圧下に未反応酢酸ビニルモノマーを除去しポリ酢酸ビニルのメタノール溶液とした。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30%となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液333g(溶液中のポリ酢酸ビニル100g)に、46.5g(ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニルユニットに対してモル比0.10)のアルカリ溶液(NaOHの10%メタノール溶液)を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約1分で系がゲル化したものを粉砕器にて粉砕し、60℃で1時間放置してけん化を進行させた後、濾別して得られた白色固体にメタノール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日間放置して乾燥し、無変性PVA(PVA1)を得た。PVA1の重合度は1740、けん化度は98.5モル%であった。

20

30

【0030】

PVA2~8の製造

PVA1の製造において採用した重合条件および/またはけん化条件を変化させることにより、表2に示す重合度およびけん化度を有する無変性PVA(PVA2~8)を製造した。

【0031】

PVA9の製造

特開2000-309607号公報の実施例12を参考にして、エチレン変性PVAを製造した。

攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口、開始剤添加口およびディレー溶液添加口を備えた250Lの加圧反応槽に酢酸ビニル106.1kg、メタノール43.9kgを仕込み、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。次いで反応槽の圧力が1.4Kg/cm²となるようにエチレンを導入仕込みした。開始剤として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(AMV)をメタノールに溶解させた濃度2.8g/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。上記の重合槽内温を60℃に調整した後、上記の開始剤溶液53mlを注入し重合を開始した。重合中はエチレンを導入して反応槽圧力を5.9Kg/cm²に、重合温度を60℃に維持し、上記の開始剤溶液を用いて168ml/hrでAMVを連続添加して重合を実施した。4時間後に重合率が20%となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全

40

50

に行った。次いで減圧下に未反応酢酸ビニルモノマーを除去しポリ酢酸ビニルのメタノール溶液とした。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30%となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液333g(溶液中のポリ酢酸ビニル100g)に、46.5g(ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニルユニットに対してモル比0.10)のアルカリ溶液(NaOHの10%メタノール溶液)を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約1分で系がゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、60℃で1時間放置してけん化を進行させた後、濾別して得られた白色固体にメタノール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日間放置して乾燥し、エチレン変性PVA(PVA9)を得た。

PVA9の重合度は1500、けん化度は98.5モル%、エチレン変性量は3.0モル%であった。

【0032】

PVA10の製造

特開平9-124874号公報の実施例1を参考にして、アセトアセチル変性PVAを製造した。

酢酸ナトリウムを0.3%含有するPVA粉末(重合度1200、けん化度99.4%、平均粒径100メッシュ)を準備し、これをニーダーに100g仕込み、これに酢酸60gを入れて膨潤させ、回転数20rpmで搅拌しながら、60℃に昇温後、ジケテン25gと酢酸2gの混合液を4時間かけて滴下し、さらに30分間反応させた。反応終了後メタノール500gを用いて洗浄した後、70℃で6時間乾燥し、酢酸ナトリウム0.05%、酢酸0.1%(アルカリ金属の酢酸塩/酢酸の重量比0.5)を含むアセトアセチル変性PVA(PVA10)を得た。

PVA10の重合度は1200、けん化度は99.4モル%、アセトアセチル化度は6.0モル%であった。

【0033】

【表2】

PVA	重合度	けん化度 (モル%)	変性	変性量 (モル%)
PVA1	1740	98.5	無	-
PVA2	1030	98.7	無	-
PVA3	560	98.4	無	-
PVA4	320	98.8	無	-
PVA5	230	98.5	無	-
PVA6	2040	98.5	無	-
PVA7	2040	88.0	無	-
PVA8	2040	80.0	無	-
PVA9	1500	98.5	エチレン	3.0
PVA10	1200	99.4	アセトアセチル	6.0

【0034】

実施例1~14および比較例1~4

PVA1~10およびPAA1~5をそれぞれ表3に示す組合せおよび重量比で用い、上記した方法にしたがって皮膜の耐水性を評価した結果を表3に示す。

【0035】

10

20

30

40

【 表 3 】

	PVA	PAA	PVA 添加量(部)	PAA 添加量(部)	PVA:PAA	(1)式值	耐水性試験
実施例1	PVA1	PAA1	3.20	0.80	80:20	0.803	B
実施例2	PVA2	PAA1	3.20	0.80	80:20	0.800	B
実施例3	PVA3	PAA1	3.20	0.80	80:20	0.805	C
実施例4	PVA4	PAA1	3.20	0.80	80:20	0.799	D
実施例5	PVA7	PAA1	3.20	0.80	80:20	0.988	C
実施例6	PVA2	PAA1	2.00	2.00	50:50	3.201	B
実施例7	PVA2	PAA1	3.60	0.40	90:10	0.356	C
実施例8	PVA2	PAA1	3.90	0.10	97.5:2.5	0.082	D
実施例9	PVA1	PAA2	3.20	0.80	80:20	2.869	B
実施例10	PVA1	PAA3	3.20	0.80	80:20	4.050	B
実施例11	PVA1	PAA3	2.00	2.00	50:50	16.202	C
実施例12	PVA1	PAA4	3.20	0.80	80:20	1.111	B
実施例13	PVA9	PAA1	3.20	0.80	80:20	0.803	A
実施例14	PVA10	PAA1	3.20	0.80	80:20	0.789	A
比較例1	PVA5	PAA1	3.20	0.80	80:20	0.803	E
比較例2	PVA8	PAA1	3.20	0.80	80:20	1.161	E
比較例3	PVA2	PAA1	3.98	0.02	99.5:0.5	0.016	E
比較例4	PVA1	PAA5	3.20	0.80	80:20	0.000	E

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

表3に記載した実施例1～14の結果から、本発明の耐水性組成物は、皮膜の耐水性が優れていることが分かる。一方、重合度が300未満のPVA(PVA5)(比較例1)、けん化度が85モル%未満のPVA(PVA8)(比較例2)、無変性のPAA(PAA5)(比較例4)を用いた場合には、皮膜の耐水性が発現しない。

【0037】

また、実施例13および14の結果から、エチレン変性PVA(PVA9)またはアセトアセチル変性PVA(PVA10)を用いた場合には、皮膜の耐水性が極めて優れていることが分かる。両者の変性PVAを用いた場合に、耐水性に優れた皮膜が得られる理由は、エチレン変性PVAの場合は、エチレンユニットが皮膜の耐水性に影響を及ぼすためであり、またアセトアセチル変性PVAの場合は、アセトアセチル基とPAA系共重合体のアセタールユニットから生成するアルデヒドユニットとの架橋反応が効率よく進行するためであると推測される。

【産業上の利用可能性】

【0038】

本発明の耐水性組成物は、冷水だけでなく熱水に対しても著しく優れた耐水性を示し、さらに、変異原性を持った低分子化合物を使用しないことから、安全性の点でも優れており、これらの特性を生かして、各種のバインダーとして、あるいは接着剤、繊維、繊維糊剤、表面処理剤、フィルムなどの耐水性が求められる用途に適用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-102083(JP,A)
特開平06-220221(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L29/04, C08L33/00,
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)
JSTPatM