(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3630925号
(P3630925)
(45)発行日　平成17年3月23日(2005.3.23)　(24)登録日　平成16年12月24日(2004.12.24)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08L 57/00　C08L 57/00

請求項の数 2　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平9-173863
(22)出願日　平成9年6月30日(1997.6.30)
(65)公開番号　特開平11-21380
(43)公開日　平成11年1月26日(1999.1.26)
審査請求日　平成15年3月24日(2003.3.24)

(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　仲前　昌人
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　藤原　直樹
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　森川　聡

(56)参考文献　特開平０８－０８１６６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０８１２４９（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性エマルジョン

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
分散質がエチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体からなる（共）重合体であり、分散剤が炭素数４以下のα－オレフィン単位を１～２０モル％含有する変性ポリビニルアルコール（Ａ）、澱粉（Ｂ）、単糖類、二糖類およびオリゴ糖類の少なくとも一種の糖類（Ｃ）からなり、成分（Ａ）１００重量部に対する成分（Ｂ）の配合量が１～１００００重量部、成分（Ｃ）の配合量が１０００重量部以下である水性エマルジョン。
【請求項２】
請求項１記載の炭素数４以下のα－オレフィン変性ポリビニルアルコール（Ａ）がエチレン変性ポリビニルアルコールである請求項１記載の水性エマルジョン。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する分野】
本発明は、水性エマルジョンに関し、さらに詳しくは、耐水性、粘度安定性、高速塗工性に優れる水性エマルジョンに関する。
【０００２】
【従来の技術】
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）はエチレン性不飽和単量体、特に酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体の乳化重合用保護コロイド

として広く用いられており、これを保護コロイドとして用いて乳化重合して得られる水性エマルジョンは紙用、木工用およびプラスチック用などの各種接着剤、含浸紙用および不織製品用などの各種バインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工などの分野で広く用いられている。このような水性エマルジョンは、ＰＶＡ系重合体のけん化度を調整することにより、一般的に粘度が低く、ニュートニアン流動に近い粘性を有し、比較的耐水性の良好なものから、一般的に粘度が高く、比較的エマルジョン粘度の温度依存性が小さいものが得られることから、種々の用途に賞用されてきた。しかしながら、該水性エマルジョンのあるものは、流動性（高速塗工性）が不足している、また耐水性が悪い、エマルジョン粘度の温度依存性が大きい、放置時のエマルジョン粘度の変化が大きい（特に低温下）などの欠点を有しており、これらの性質は乳化重合に用いたＰＶＡ系重合体に依るところが大であることが知られている。

【０００３】

すなわち、乳化重合用分散剤としてのＰＶＡ系重合体は、一般的には鹸化度９８モル％程度のいわゆる”完全鹸化ＰＶＡ”と鹸化度８８モル％程度の”部分鹸化ＰＶＡ”があり、前者を使用した場合、比較的耐水性および流動性（高速塗工性）は良好なものの、低温時のエマルジョン粘度の上昇が著しく、ゲル化し易いという欠点がある。他方、後者のＰＶＡ系重合体を使用した場合、エマルジョンの低温時の粘度上昇やゲル化性向は改善されるものの耐水性が低く、塗工速度に因る複雑な条件設定の必要性さらには高速塗工時の飛び散りによる塗工速度の抑制などの問題があるという欠点を有している。このような欠点を改良するために、両者のＰＶＡ系重合体の併用、両者の中間的な鹸化度のＰＶＡ系重合体の使用等が行われているが、耐水性、高速塗工性、エマルジョン粘度の小さな温度依存性、エマルジョンの保存安定性を同時に充分満足するに至っていない。また、皮膜の耐水性を向上させるために部分鹸化ＰＶＡ系重合体を用いたエマルジョンに尿素樹脂や、各種架橋剤添加も行われているが、ある程度耐水性は改良されるものの粘度上昇等により、使用時の作業性が低下し、これらの方法も充分満足すべき結果が得られていない。また、耐水性、エマルジョン粘度の大きな温度依存性、エマルジョンの保存安定性を同時に改良するため方法として、特開平６－８０７０９号報等に炭素数４以下のα－オレフィン単位含有するＰＶＡ系重合体の使用があり、上記問題点に関して実質的にかなりの効果が認められているが、昨今、厳しい品質管理が要求される中においては、まだ満足するに至らないケースがある。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとでＰＶＡ保護コロイド系水性エマルジョンの特長（作業性、初期接着力など）を損なうことなく、耐水性、粘度安定性、高速塗工性に優れる水性エマルジョンを提供することを目的とするものである。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する接着剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、分散質がエチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体からなる（共）重合体であり、分散剤が炭素数４以下のα－オレフィン単位を１～２０モル％含有する変性ポリビニルアルコール（Ａ）、澱粉（Ｂ）、単糖類、二糖類およびオリゴ糖類の少なくとも一種の糖類（以下これらの糖類を単に糖類と記す）（Ｃ）からなり、成分（Ａ）１００重量部に対する成分（Ｂ）の割合が１～１００００重量部、成分（Ｃ）の割合が１０００重量部以下である水性エマルジョンがその目的に適合しうることを見いだした。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、分散質がエチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体からなる（共）重合体であり、分散剤が炭素数４以下のα－オレフィン単位を１～２０モル％含有する変性ポリビニルアルコール（Ａ）、澱粉（Ｂ）、糖類（Ｃ）からなり、成分（Ａ）１００重量部に対する成分（Ｂ）の割合が１～１００００重量部、成分（Ｃ）の割合が１０００重量部以下である水性エマルジョンを提供するものである。

【０００６】
本発明の水性エマルジョンにおける分散質であるエチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体からなる（共）重合体は、各種のものがあるが、この（共）重合体の原料であるエチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体の好ましい例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸２－ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－スチレンスルホン酸およびナトリウム、カリウム塩などのスチレン系単量体、その他Ｎ－ビニルピロリドンなど、また、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体が挙げられ、これらは単独あるいは二種以上混合して用いられる。上記エチレン性不飽和単量体の中でも、ビニルエステル、（メタ）アクリル酸エステル、スチレンおよびジエン系単量体が好ましく、特にビニルエステル、エチレンとビニルエステルとの併用およびビニルエステルと（メタ）アクリル酸エステルの併用が好適である。

【０００７】
本発明の水性エマルジョンにおける分散剤を構成する変性ＰＶＡ（Ａ）のα－オレフィンは、炭素数４以下のもので、例えばエチレン、プロピレン、ｎ－ブテン、イソブテン等が挙げられるが、水性エマルジョン皮膜の耐水性等の観点からエチレンが好ましい。該変性ＰＶＡ中のα－オレフィン単位の含有量は１～２０モル％であり、２～１８モル％が好ましく、２．５～１５モル％がより好ましく、３～１２モル％が特に好ましい。α－オレフィン単位の含有量が１モル％未満の場合には、水性エマルジョン皮膜の耐水性や水性エマルジョンの低温時粘度安定性が低下する。α－オレフィン単位の含有量が２０モル％より大の場合には、該変性ＰＶＡの水溶性が低下したり、水性エマルジョンの保存安定性が低下する。

【０００８】
本発明の水性エマルジョンの分散剤であるα－オレフィン変性ＰＶＡの粘度平均重合度（以下、重合度と略記する）は５０～８０００が好ましく、１００～６０００がより好ましく、２００～４０００が特に好ましい。変性ＰＶＡの重合度（Ｐ）は、ＪＩＳ－Ｋ６７２６に準じて測定される。すなわち、変性ＰＶＡを再けん化し、精製した後、３０℃の水中でで測定した極限粘度［η］から次式により求められる。

$$P=([\eta]\times 10^{3}/8.29)^{(1/0.62)}$$

重合度が５０未満の場合には、水性エマルジョンに対する保護コロイド性が低く、水性エマルジョンが各種安定性（機械的安定性、化学的安定性等）に劣る。一方、重合度が８０００より大の場合には、水性エマルジョンの粘度が過度に高くなったり、水性エマルジョンの分散安定性が低下する問題がある。

【０００９】
また、本発明の水性エマルジョンにおける分散剤のα－オレフィン変性ＰＶＡの鹸化度は８０～９９．９９モル％が好ましく、８５～９９．９モル％がより好ましく、８８～９９．８モル％が特に好ましい。けん化度が８０モル％未満の場合には、該変性ＰＶＡの水溶性が低下したり、水性エマルジョン皮膜の耐水性が低下する。鹸化度が９９．９９モル％より大の場合には、水性エマルジョンの分散安定性が低下したり、その放置粘度安定性が低下する問題がある。

【００１０】
本発明の水性エマルジョンの分散剤を構成する変性ＰＶＡは、ビニルエステルとα－オレフィンとの共重合体をけん化することにより得られる。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、ピバリン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられ、これらの中でもＰＶＡを得る点から酢酸ビニルが好ましい。
本発明の水性エマルジョンの分散剤を構成する変性ＰＶＡは、さらに、アニオン基もしくはカチオン基を含有していてもよい。これらアニオン基もしくはカチオン基を有する単量体としては、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等に由来するカルボキシル基を有する単量体；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等に由来するスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、Ｎ－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等に由来するカチオン基を有する単量体が挙げられる。これらの単量体の中でも、入手のし易さおよび共重合性の観点から、無水マレイン酸、無水マレイン酸から誘導されるハーフエステル、イタコン酸、アリルスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、Ｎ－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライドに由来する単量体が好ましい。これらの単量体単位の含有量は、通常１０モル％以下であり、０．１～８モル％がより好ましい。
【００１１】
本発明の水性エマルジョンの分散剤を構成する変性ＰＶＡは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、ビニルアルコール単位およびビニルエステル単位以外の単量体単位を含有していても良い。このような単位としては、アクリル酸およびその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｉ－プロピル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｉ－プロピル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド；Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド；Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エ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等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フツ化ビニル、フツ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、その塩またはそのエステル；イタコン酸、その塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル等が挙げられる。これらの単量体単位の含有量としては、１０モル％以下が好ましく、５モル％以下がさらに好ましく、３モル％以下がさらにより好ましい。
【００１２】
本発明の水性エマルジョンの分散剤を構成する澱粉（Ｂ）の割合は、変性ＰＶＡ（Ａ）１００重量部に対して１～１００００重量部であり、５～８０００重量部がより好ましく、１０～５０００重量部がさらに好ましく、２０～３０００重量部が特に好ましい。澱粉（Ｂ）としては、生澱粉、生澱粉分解産物、澱粉誘導体およびアミロースが用いられる。生澱粉としては、小麦、コーン、米、馬鈴薯、甘しょ、タピオカ、サゴ椰子などより採った澱粉が挙げられ、一般的には小麦澱粉、コーンスターチ、馬鈴薯澱粉が適当である。生澱粉分解産物としては、酸化澱粉やデキストリンが挙げられ、酸化澱粉が適当である。澱粉誘導体としては、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、カチオン化澱粉などが挙げられる。

本発明の水性エマルジョンの分散剤を構成する澱粉の割合が変性ＰＶＡ（Ａ）１００重量部あたり１重量部未満の場合には、水性エマルジョンの放置安定性が十分ではない。また、澱粉含有量が１００００重量部を越える場合には、水性エマルジョン皮膜の強度低下や水性エマルジョンの分散安定性低下が起こる。

【００１３】

本発明の水性エマルジョンの分散剤を構成する糖類（Ｃ）としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類が挙げられる。単糖類としては、グルコース、フルクトース、異性化糖、キシロースなどが挙げられる。二糖類としては、マルトース、ラクトース、スクロース、トレハロース、パラチノース、還元麦芽糖、還元パラチノース、還元乳糖などが挙げられる。オリゴ糖類としては、水あめ、イソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、乳糖オリゴ糖、大豆オリゴ糖、キシロオリゴ糖、カップリングシュガー、シクロデキストリン化合物などが挙げられ、このうちシクロデキストリン化合物が好ましい。オリゴ糖類としては、１０量体以下のものが好適に用いられる。これらの糖類（Ｃ）としては水溶性または水分散性であることが好ましい。

本発明の水性エマルジョンの分散剤を構成する糖類（Ｃ）の割合は、変性ＰＶＡ（Ａ）１００重量部に対して１０００重量部以下であり、２００重量部以下がより好ましく、１００重量部以下がさらに好ましく、７０重量部以下が特に好ましい。変性ＰＶＡ（Ａ）１００重量部に対して１０００重量部以下の範囲で含有した場合には変性ＰＶＡ（Ａ）と澱粉（Ｂ）の相溶性が増し、水性エマルジョンの取り扱い性が容易になる場合がある。糖類含有量が変性ＰＶＡ（Ａ）１００重量部に対して１０００重量部を越える場合には、水性エマルジョン皮膜の強度低下や水性エマルジョンの分散安定性低下が起こる。

【００１４】

本発明の水性エマルジョンの分散剤を構成するＰＶＡ系重合体（Ａ）と澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）との割合は、上述の割合であれば特に制限はないが、（Ａ）と［（Ｂ）＋（Ｃ）］との重量混合比は（Ａ）１００重量部に対して［（Ｂ）＋（Ｃ）］は０．１～１０００００重量部が適当で、１～１０００重量部が好ましく、（Ｂ）と（Ｃ）との重量混合比は（Ｂ）１００重量部に対して（Ｃ）が１００００重量部以下が適当で、１０００重量部以下が好ましい。

【００１５】

本発明の水性エマルジョンは、分散質がエチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体からなる（共）重合体であり、分散剤が炭素数４以下のα－オレフィン単位を１～２０モル％含有する変性ポリビニルアルコール（Ａ）、澱粉（Ｂ）、糖類（Ｃ）からなり、成分（Ａ）１００重量部に対する成分（Ｂ）の割合が１～１００００重量部、成分（Ｃ）の割合が１０００重量部以下であれば何ら制限を受けるものではない。すなわち、本発明の水性エマルジョンを製造するにあたっては、前述した炭素数４以下のα－オレフィン変性ＰＶＡ（Ａ）と澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）からなる分散剤水溶液中で、従来公知の重合開始剤の存在下に、上記エチレン性不飽和単量体及びジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体を一時又は連続的に添加して、該単量体を乳化重合することにより得る方法や、上記単量体を、予め上記分散剤水溶液を用いて乳化したものを、連続的に重合反応系に添加する方法等の従来公知の乳化重合方法が使用できる。また、変性ＰＶＡ（Ａ）存在下で上記単量体を乳化重合した水性エマルジョンに澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）を後添加して調製した水性エマルジョンでも何ら差し支えない。さらには、従来公知のＰＶＡや界面活性剤の存在下に上記単量体を乳化重合して得た水性エマルジョンに上記の変性ＰＶＡ（Ａ）、澱粉（Ｂ）、糖類（Ｃ）の水溶液を後添加したものでも良い。

【００１６】

本発明の水性エマルジョン中の分散剤｛（Ａ）＋（Ｂ）＋（Ｃ）｝の分散質１００重量部に対する割合は特に制限はないが、通常１～３０重量部、好ましくは２～２０重量部の範囲が好ましい。該使用量が１重量部未満および３０重量部を越える場合には、分散安定性が低下する等の問題がある。また、該使用量が３０重量部を越える場合には水性エマルジ

ョンの過度の粘度上昇や水性エマルジョン皮膜の耐水性低下等が起こる。

【００１７】

本発明の水性エマルジョンは、上記の方法で得られる水性エマルジョンをそのまま用いても良いが、必要があれば、従来公知の各種エマルジョンを本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。なお、本発明の水性エマルジョンには、必要に応じて、従来公知のアニオン性、ノニオン性あるいはカチオン性の界面活性剤や、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、無水マレイン酸／イソブテン共重合体、無水マレイン酸／スチレン共重合体、無水マレイン酸／メチルビニルエーテル共重合体などの水溶性高分子や、乾燥性、セット性、粘度、造膜性などを調整するために、トルエン、パークレン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどの各種有機溶剤、尿素／ホルマリン樹脂、尿素／メラミン／ホルマリン樹脂、フェノール／ホルマリン樹脂などの熱硬化性樹脂を添加することができる。さらに、本発明の水性エマルジョンは、クレー、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、木粉などの充填剤、小麦粉などの増量剤、ホウ酸、硫酸アルミニウムなどの反応促進剤、酸化チタンなどの顔料あるいはその他、消泡剤、分散剤、凍結防止剤、防腐剤、防錆剤などの各種添加剤をも適宜添加することができる。

【００１８】

【実施例】

次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「％」は、特に断らない限り重量基準を意味する。また、得られた水性エマルジョンの放置安定性、高速塗工性（粘度の剪断速度依存性）、皮膜耐水性を、下記の要領で評価した。

【００１９】

（１）放置安定性試験

エマルジョンを１００ｍｌのガラス製サンプル管にいれ、５℃、３０℃、５０℃で３０日間放置し、放置前後の粘度比を求めた。測定は、Ｂ型粘度計（回転数６０ｒｐｍ）を用い３０℃で行った。

【００２０】

（２）高速塗工性

Ｂ型粘度計で３０℃での粘度を回転数を変えて測定し次式により粘度の剪断速度依存性を求めた。

粘度の剪断速度依存性＝－（$Log\eta_{r1}$－$Log\eta_{r2}$）／（Ｌｏｇｒ１－Ｌｏｇｒ２）

ｒ１，ｒ２：回転数

【００２１】

（３）水性エマルジョン皮膜の耐水性

テフロンシート上に水性エマルジョンを乾燥後５００μｍの厚さになるように流延し、２０℃６５％ＲＨ下で１０日間乾燥させ水性エマルジョン皮膜を得た。該皮膜を直径２．５ｃｍの円形に打ち抜き、それを２０℃の水中に２４時間浸漬した場合の吸水率、溶出率を求めた。

吸水率（％）＝１００×（（Ｗ１－Ｗ０）／Ｗ０）

溶出率（％）＝１００×（（Ｗ０－Ｗ２）／Ｗ０）

Ｗ０：浸漬前皮膜の乾燥重量

Ｗ１：浸漬後皮膜の重量

Ｗ２：浸漬後皮膜を乾燥させた後の重量

【００２２】

実施例１

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４００ｇ、変性ＰＶＡ（ＰＶＡ－１：重合度１７５０、鹸化度９８．９ｍｏｌ％、エチレン５ｍｏｌ％変性）３０ｇ、酸化澱粉（ＭＳ－３８００：日本食品加工製）

１０ｇ、トレハロース（トレハオース：（株）林原製）０．５ｇを仕込み９５℃で完全に溶解した。次に、この水溶液を冷却、窒素置換後、１４０ｒｐｍで撹拌しながら酢酸ビニル４０ｇを仕込み、６０℃に昇温した後、過酸化水素／酒石酸のレドックス開始剤系の存在下で重合を開始した。重合開始１５分後から酢酸ビニル３６０ｇを３時間にわたって連続的に添加し、重合を完結させた。固形分濃度５０．４％、粘度６５００ｍＰａ．ｓの安定なポリ酢酸ビニルエマルジョンが得られた。このエマルジョンの固形分１００重量部に対してジブチルフタレート１０部を添加混合し、放置安定性、高速塗工性、水性エマルジョン皮膜の耐水性を評価した。結果を表１～２に示す。

【００２３】

比較例１

実施例１において、酸化澱粉（ＭＳ－３８００：日本食品加工製）を用いない以外は実施例１と同様にポリ酢酸ビニルエマルジョンを得て、それを評価した。結果を表１～２に示す。

【００２４】

実施例２

実施例１の水性エマルジョン１００重量部に酸化澱粉（ＭＳ－３８００：日本食品加工製）の１０％水溶液１００重量部を後添加したもの評価した。結果を表１～２に示す。

【００２５】

比較例２

実施例１において、ＰＶＡ－１のかわりに無変性ＰＶＡ（ＰＶＡ－２：重合度１７５０、鹸化度９８．５ｍｏｌ％）を用いる以外は実施例１と同様にし、水性エマルジョンを得て、それを評価した。結果を表１～２に示す。

【００２６】

比較例３

実施例１において、ＰＶＡ－１を用いない以外は実施例１と同様にしたが安定な水性エマルジョンは得られなかった。

【００２７】

実施例３

変性ＰＶＡ（ＰＶＡ－３：重合度１０００、鹸化度９６．７ｍｏｌ％、エチレン７．０ｍｏｌ％変性）２０ｇ、酸化澱粉（ＭＳ－３８００：日本食品加工製）２ｇ、β－シクロデキストリン０．２ｇをイオン交換水２９０ｇに加熱溶解し、それを窒素吹込口および温度計を備えた耐圧オートクレーブ中に仕込んだ。希硫酸でｐＨ＝４に調製後、酢酸ビニル３００ｇを仕込み、次いでエチレンを４５ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇまで昇圧した（エチレン共重合量は６０ｇに相当）。温度を６０℃まで昇温後、過酸化水素／ロンガリット系レドックス開始剤で重合を開始した。２時間後、残存酢酸ビニル濃度が０．６％となったところで重合を終了した。固形分濃度５２．５％、粘度３０００ｍＰａ．ｓの安定なポリ（エチレン－酢酸ビニル）共重合体エマルジョンが得られた。このエマルジョンを用いて、放置安定性、高速塗工性、水性エマルジョン皮膜の耐水性を評価した。結果を表１～２に示す。

【００２８】

比較例４

実施例３で酸化澱粉とβ－シクロデキストリンを用いない以外は実施例３と同様にして水性エマルジョンを得て、それを評価した。結果を表１～２に示す。

【００２９】

実施例４

末端にチオール基を有する変性ＰＶＡ（ＰＶＡ－５：重合度３００，けん化度９８．０モル％，エチレン１３ｍｏｌ％変性）１５ｇ、酸化澱粉（ＭＳ－３８００：日本食品加工製）１５ｇ、グルコース３ｇをイオン交換水３２０ｇ中で加熱溶解し、それを窒素吹込口および温度計を備えた耐圧オートクレーブ中に仕込んだ。希硫酸でｐＨ４．０に調整した後、スチレン１６５ｇを仕込み、次いで耐圧計量器よりブタジエン１３５ｇを仕込み、７０℃に昇温後、２％過硫酸カリウム水溶液１０ｇを圧入して重合を開始した。１５時間後に

固形分濃度４９．７％、粘度３５００ｍＰａ・ｓのポリ（スチレン－ブタジエン）共重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンを用いて、放置安定性、高速塗工性、水性エマルジョン皮膜の耐水性を評価した。結果を表１～２に示す。

【００３０】

比較例５

実施例４で酸化澱粉とグルコースを用いない以外は実施例４と同様にして水性エマルジョンを得て、それを評価した。結果を表１～２に示す。

【００３１】

実施例５

実施例１において、ＰＶＡ－１、酸化澱粉、トレハロースのかわりに、ＰＶＡ－２を３０ｇ用いて水性エマルジョンを得た（固形分濃度４９．０％）。この水性エマルジョンに１００重量部に対してＰＶＡ－１　３０ｇ、酸化澱粉（ＭＳ－３８００：日本食品加工製）１０ｇ、トレハロース（トレハオース：（株）林原製）０．５ｇを水１７０ｇに溶解したものを２０部添加した。これに、固形分１００重量部に対してジブチルフタレート１０部を添加混合し、放置安定性、高速塗工性、水性エマルジョン皮膜の耐水性を評価した。結果を表１～２に示す。

【００３２】

比較例６

実施例５でＰＶＡ－１、酸化澱粉、トレハロースの水溶液を添加しない以外は実施例５と同様にして水性エマルジョンを得て、それを評価した。結果を表１～２に示す。

【００３３】

【表１】

	水性エマルジョンの組成		
	分散質（単量体）	分散剤（分散質１００部に対する部）	
		乳化重合時	後添加
実施例１	酢酸ビニル	PVA-1(7.5) 澱粉(2.5) ﾄﾚﾊﾛｰｽ(0.125)	－
比較例１	〃	PVA-1(7.5) ﾄﾚﾊﾛｰｽ(0.125)	－
実施例２	〃	PVA-1(7.5) 澱粉(2.5) ﾄﾚﾊﾛｰｽ(0.125)	澱粉(21.9)
比較例２	〃	PVA-2(7.5) 澱粉(2.5) ﾄﾚﾊﾛｰｽ(0.125)	－
比較例３	〃	澱粉(2.5) ﾄﾚﾊﾛｰｽ(0.125)	－
実施例３	酢酸ビニル エチレン	PVA-3(5.6) 澱粉(0.6) β-CD(0.06)	－
比較例４	〃	PVA-3(5.6)	
実施例４	スチレン ブタジエン	PVA-5(5.0) 澱粉(5.0) ｸﾞﾙｺｰｽ(1.0)	－
比較例５	〃	PVA-5(5.0)	－
実施例５	酢酸ビニル	PVA-2(7.5)	PVA-1(6.2) 澱粉(2.1) ﾄﾚﾊﾛｰｽ(0.1)
比較例６	〃	PVA-2(7.5)	－

PVA-1:重合度1750，鹸化度98.9mol%，ｴﾁﾚﾝ5mol%変性

PVA-2:重合度1750，鹸化度98.5mol%

PVA-3:重合度1000，鹸化度96.7mol%，ｴﾁﾚﾝ7mol%変性

PVA-4:重合度500，鹸化度98.0mol%，ｲｿﾌﾞﾃﾝ2mol%変性

PVA-5:重合度300，鹸化度98.0mol%，ｴﾁﾚﾝ13mol%変性、末端チオール変性

澱粉：酸化澱粉、　β-CD：β-ｼｸﾛﾃﾞｷｽﾄﾘﾝ

【００３４】

【表２】

	性能評価結果					
	放置安定性（試験前後の粘度比）			高速塗工性	皮膜耐水性(%)	
	5℃	30℃	50℃		吸水率	溶出率
実施例1	1.5	1.0	1.0	0.01	30.0	6.0
比較例1	3.2	1.2	1.2	0.10	33.0	6.5
実施例2	1.4	1.0	1.0	0	28.2	6.0
比較例2	ｹﾞﾙ化	1.1	1.0	0.17	46.4	8.3
比較例3	安定な水性エマルジョンが得られず					
実施例3	1.4	1.0	1.0	0.05	25.9	3.2
比較例4	2.8	1.3	2.0	0.10	31.1	4.0
実施例4	1.5	1.1	1.0	0.07	23.4	2.3
比較例5	5.0	1.5	2.1	0.20	29.0	3.4
実施例5	1.6	1.0	1.0	0	36.0	8.0
比較例6	ｹﾞﾙ化	1.2	1.0	0.16	36.4	8.5

【００３５】

【発明の効果】

ＰＶＡ保護コロイド系水性エマルジョンの特長（作業性、初期接着力など）を損なうことなく、耐水性、粘度安定性、高速塗工性に優れる水性エマルジョンを提供することができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C08L 3/00- 57/12
C09J103/00-157/12