(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3728485号
(P3728485)
(45)発行日　平成17年12月21日(2005.12.21)　(24)登録日　平成17年10月14日(2005.10.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 101/00	C08L 101/00	
C08K 3/30	C08K 3/30	
C08K 5/21	C08K 5/21	
C08L 9/10	C08L 9/10	
C08L 29/04	C08L 29/04	B

請求項の数 2　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平9-356689
(22)出願日　平成9年12月25日(1997.12.25)
(65)公開番号　特開平11-181297
(43)公開日　平成11年7月6日(1999.7.6)
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　辰己　雅夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性エマルジョン組成物

(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（Ａ）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（Ｂ）である水性エマルジョンに、尿素系化合物およびチオシアン酸塩から選ばれる１種以上の化合物（Ｃ）が（Ｂ）１００重量部に対し固形分で０．５～２００重量部含有する水性エマルジョン組成物。

【請求項２】

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（Ｂ）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組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性エマルジョン組成物に関し、さらに詳しくは、耐水性、粘度安定性、耐皮張り性に優れる水性エマルジョン組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来より、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）、皮張りしやすい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、エマルジョン表面の皮張りが著し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力が低く、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、耐皮張り性を同時に充分満足するに至っていない。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号公報等に炭素数４以下のα－オレフィン単位を含有する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】
【本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、耐皮張り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（Ａ）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（Ｂ）である水性エマルジョンに、尿素系化合物およびチオシアン酸塩から選ばれる１種以上の化合物（Ｃ）が（Ｂ）に対し固形分で０．５～２００重量部含有する水性エマルジョン組成物がその目的に適合しうることを見いだした。

【０００６】
【発明の実施の形態】
本発明の水性エマルジョン組成物における水性エマルジョンの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（Ａ）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組成物における水性エマルジョンの分散剤を構成する変性ＰＶＡ（Ｂ）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、耐皮張り性が低下する。

【０００８】

本発明の水性エマルジョン組成物における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組成物における水性エマルジョンの分散剤の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、耐皮張り性が低下する問題がある。

【００１０】

本発明の水性エマルジョン組成物における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、０～８モル％がより好ましい。

【００１１】

本発明の水性エマルジョン組成物における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、次のような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；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組成物における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（Ａ）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（Ｂ）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（Ｂ）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、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（Ｂ）の水溶液を後添加しても良い。

【００１３】

本発明の水性エマルジョン組成物における水性エマルジョン中の分散剤（Ｂ）の分散質（Ａ）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。

【００１４】

本発明の水性エマルジョン組成物は、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（Ａ）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（Ｂ）である水性エマルジョンと、尿素系化合物およびチオシアン酸塩から選ばれる１種以上の化合物（Ｃ）から構成される。化合物（Ｃ）は、水分子間の水素結合を弱める働きのある化合物であれば特に制限はないが、特に、尿素、チオ尿素、メチル尿素、エチル尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、エチレン尿素、アセチル尿素、グアニル尿素、グアニルチオ尿素、アゾジカルボンアミド、グリコリルウレア、アセチルウレアなどの尿素系化合物、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム等のチオシアン酸塩が好適に用いられる。

【００１５】

本発明のエマルジョン組成物における化合物（Ｃ）の割合は、エマルジョン組成物の耐水性、保存安定性、耐皮張り性のバランスの点で、（Ｂ）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１００重量部に対して固形分で０．５～２００重量部であり、１～１００重量部が特に好ましい。また、エマルジョン組成物の製造方法は、特に制限はなく様々な方法が採用できるが、例えば、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（Ａ）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（Ｂ）である水性エマルジョンに化合物（Ｃ）を固体あるいは水溶液として後添加する方法や、水性エマルジョン製造時に乳化重合系に（Ｃ）を共存させる方法等がある。

【００１６】

本発明の水性エマルジョン組成物には、上記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、例えば、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子や低分子界面活性剤を分散剤とするポリ酢酸ビニル系エマルジョン、エチレン－酢酸ビニル共重合体系エマルジョン、（メタ）アクリル酸エステル共重合体系エマルジョン、スチレン－ブタジエン共重合体系エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、エポキシエマルジョン等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。

【００１７】

なお、本発明の水性エマルジョン組成物には、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組成物は、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組成物の放置安定性、高速塗工性（粘度の剪断速度依存性）、皮膜耐水性、耐皮張り性を下記の要領で評価した。

【００１９】
（１）放置安定性試験
エマルジョン組成物を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＝－（Logη_{r1}－Logη_{r2}）／（Log r1－Log r2）
r1：２ｒｐｍ（回転数）
r2：２０ｒｐｍ（回転数）
【００２１】
（３）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】
（４）水性エマルジョン組成物の耐皮張り性
２０℃６５％ＲＨ下、ガラス板上に水性エマルジョン組成物を幅約５０ｍｍ、長さ約１５０ｍｍ程度で１ｍｍ厚に塗布し、一定時間毎に千枚通しの針先でガラス板の表面が露出する深度で幅５０ｍｍを約１秒かけて完全に横断させ軌跡をつけ、部分的に微小な皮張りが軌跡周辺に認められるまでの時間を測定した。
【００２３】
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９８．９モル％、エチレン５モル％変性）３０ｇ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４９．５％、粘度３８００ｍＰａ・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、チオシアン酸アンモニウム０．５部（ＰＶＡ－１の１００重量部に対して６．６部に相当）、可塑剤としてジブチルフタレート１０部を添加混合し水性エマルジョン組成物を製造し、放置安定性、高速塗工性、皮膜の耐水性、耐皮張り性を評価した。結果を表１～２に示す。
【００２４】
実施例２
実施例１において、チオシアン酸アンモニウムをエマルジョンの固形分１００重量部に対して７部（ＰＶＡ－１の１００重量部に対して９３．３部に相当）用いる以外は、実施例１と同様にした。結果を表１～２に示す。
【００２５】
実施例３
実施例１において、チオシアン酸アンモニウムをエマルジョンの固形分１００重量部に対

して０．１部（ＰＶＡ－１の１００重量部に対して１．３部に相当）用いる以外は、実施例１と同様にした。結果を表１～２に示す。

【００２６】

実施例４

実施例１において、チオシアン酸アンモニウムに代えて尿素を用いる以外は、実施例１と同様にした。結果を表１～２に示す。

【００２７】

比較例１

実施例１において、チオシアン酸アンモニウムを添加しない以外は、実施例１と同様にした。結果を表１～２に示す。

【００２８】

比較例２

実施例１において、チオシアン酸アンモニウムをエマルジョンの固形分１００重量部に対して２０部（ＰＶＡ－１の１００重量部に対して２６４部に相当）用いる以外は、実施例１と同様にした。結果を表１～２に示す。

【００２９】

比較例３

実施例１において、ＰＶＡ－１の代わりに無変性ＰＶＡ（ＰＶＡ－２：重合度１７５０、鹸化度９８．６モル%）を用いる以外は、実施例１と同様にポリ酢酸ビニルエマルジョンを合成し、このエマルジョンの固形分１００重量部に対して、チオシアン酸アンモニウム０．５部（ＰＶＡ－２の１００重量部に対して６．６部に相当）、可塑剤としてジブチルフタレート１０部を添加混合し水性エマルジョン組成物を製造し、放置安定性、高速塗工性、皮膜の耐水性、耐皮張り性を評価した。結果を表１～２に示す。

【００３０】

実施例５

変性ＰＶＡ（ＰＶＡ－３：重合度１０００、鹸化度９６．７モル%、エチレン７．０モル%変性）２０ｇ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５１．０%、粘度１７００ｍＰａ・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。このエマルジョンの固形分１００重量部に対して、チオシアン酸アンモニウム０．５部（ＰＶＡ－３の１００重量部に対して６．６部に相当）を添加混合し水性エマルジョン組成物を製造し、放置安定性、高速塗工性、皮膜の耐水性、耐皮張り性を評価した。結果を表１～２に示す。

【００３１】

実施例６

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた１リットルガラス性重合容器に、イオン交換水４００ｇ、変性ＰＶＡ（ＰＶＡ－４：重合度５００、鹸化度９８．０モル%、イソブテン２．０モル%変性）３２ｇを仕込み、９５℃で完全溶解した。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３２ｇ、アクリル酸ｎ－ブチル８ｇを仕込み、７０℃に昇温した後、過硫酸カリウムを開始剤として重合を開始した。重合開始によって発熱が確認されてから、酢酸ビニル２８８ｇ、アクリル酸ｎ－ブチル７２ｇを３時間かけて連続的に添加し、重合を完結させた。固形分濃度４９．０%、粘度１１００ｍＰａ・ｓの安定なポリ（酢酸ビニル－アクリル酸ｎ－ブチル）共重合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、チオシアン酸アンモニウム０．５部（ＰＶＡ－４の１００重量部に対して６．６部に相当）を添加混合し水性エマルジョン組成物を製造し、放置安定性、高速塗工性、皮膜の耐水性、耐皮張り性を評価した。結果を表１～２に示す。

【００３２】
実施例７
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１３モル％変性）２０ｇ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４８．５％、粘度２４００ｍＰａ・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。このエマルジョンの固形分１００重量部に対して、チオシアン酸アンモニウム０．５部（ＰＶＡ－５の１００重量部に対して６．６部に相当）を添加混合し水性エマルジョン組成物を製造し、放置安定性、高速塗工性、皮膜の耐水性、耐皮張り性を評価した。結果を表１～２に示す。
【００３３】
【表１】

	水性エマルジョンの組成			
	水性エマルジョン		後添加	
	分散質（単量体）	分散剤（部/分散質100部）	可塑剤（部/分散質100部）	水素結合破壊剤（部/PVA100部）
実施例1	酢酸ビニル	PVA-1(7.5)	ジブチルフタレート(10)	チオシアン酸アンモニウム(6.6)
実施例2	〃	PVA-1(7.5)	ジブチルフタレート(10)	チオシアン酸アンモニウム(93.3)
実施例3	〃	PVA-1(7.5)	ジブチルフタレート(10)	チオシアン酸アンモニウム(1.3)
実施例4	〃	PVA-1(7.5)	ジブチルフタレート(10)	尿素(6.6)
比較例1	〃	PVA-1(7.5)	ジブチルフタレート(10)	−
比較例2	〃	PVA-1(7.5)	ジブチルフタレート(10)	チオシアン酸アンモニウム(264)
比較例3	〃	PVA-2(7.5)	ジブチルフタレート(10)	チオシアン酸アンモニウム(6.6)
実施例5	酢酸ビニルエチレン	PVA-3(5.6)	−	チオシアン酸アンモニウム(6.6)
実施例6	酢酸ビニルアクリル酸ブチル	PVA-4(8.0)	−	チオシアン酸アンモニウム(6.6)
実施例7	スチレンブタジエン	PVA-5(6.7)	−	チオシアン酸アンモニウム(6.6)

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98.6mol%

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%，イソブテン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

【００３４】

【表２】

	性能評価結果						
	放置安定性			高速塗工性	皮膜耐水性(%)		皮膜耐皮張性
	5℃	30℃	50℃		吸水率	溶出率	(min)
実施例1	1.5	1.0	1.0	0.02	30.0	6.0	30>
実施例2	1.3	1.0	1.0	0.02	31.1	8.5	30>
実施例3	1.6	1.0	1.1	0.03	29.0	6.1	30>
実施例4	1.5	1.0	1.0	0.02	33.0	6.5	30>
比較例1	3.5	1.3	1.5	0.10	33.4	6.0	8
比較例2	1.3	1.0	1.0	0.15	69.5	15.0	30>
比較例3	2.0	1.0	1.0	0.17	45.0	7.4	30>
実施例5	1.4	1.0	1.0	0.10	26.0	2.8	30>
実施例6	1.4	1.0	1.0	0.03	34.0	6.8	30>
実施例7	1.5	1.0	1.0	0.03	22.6	2.5	30>

【００３５】

【発明の効果】

本発明の水性エマルジョン組成物は、耐水性、粘度安定性、高速塗工性、耐皮張り性に優れ、各種用途（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）に好適に用いられる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭４９－０９６０７８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０５０１８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０８０７０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０８５７７７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 23/00-101/16
C08K 3/00- 13/08