(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4043057号
(P4043057)

(45)発行日　平成20年2月6日(2008.2.6)　(24)登録日　平成19年11月22日(2007.11.22)

(51)Int.Cl.		F I
C08L 31/02	(2006.01)	C08L 31/02
C08L 31/04	(2006.01)	C08L 31/04
C09J 131/02	(2006.01)	C09J 131/02

請求項の数 9　(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平7-225522
(22)出願日	平成7年9月1日(1995.9.1)
(65)公開番号	特開平8-193154
(43)公開日	平成8年7月30日(1996.7.30)
審査請求日	平成14年8月28日(2002.8.28)
審判番号	不服2005-12594(P2005-12594/J1)
審判請求日	平成17年7月4日(2005.7.4)
(31)優先権主張番号	P 44 31 343:8
(32)優先日	平成6年9月2日(1994.9.2)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号	295 08 505:3
(32)優先日	平成7年5月22日(1995.5.22)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　503265854
セラニーズ、エマルジョンズ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング
ＣＥＬＡＮＥＳＥ　ＥＭＵＬＳＩＯＮＳ　ＧＭＢＨ
ドイツ連邦共和国クローンベルク、イム、タウヌス、フランクフルター、シュトラーセ、１１１
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道

最終頁に続く

(54)【発明の名称】不均質ポリビニルエステル分散物および－粉末

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

Ａ）（ａ１）炭素原子数１～１８のカルボン酸の少なくとも１種類のビニルエステル８５～１００重量％、

（ａ２）少なくとも１種類のα，β－不飽和カルボン酸０～５重量％、

（ａ３）少なくとも１種類のＮ－官能性化合物０～５重量％および

（ａ４）少なくとも１種類の、複数のエチレン性結合を持つ不飽和モノマー０～５重量％

より成る２０℃より上のガラス転移点を有するホモポリマーまたはコポリマー

を含む分散物Ａ１００重量部に対して

Ｂ）（ｂ１）炭素原子数１～１８のカルボン酸の少なくとも１種類のビニルエステル４５～９８重量％、

（ｂ２）炭素原子数１～４の少なくとも１種類のα－オレフィン２～５０重量％および

（ｂ３）少なくとも１種類の、複数のエチレン性結合を持つ不飽和モノマー０～５重量％

より成る２０℃未満のガラス転移温度を有するコポリマー

を含む固形分含有量６０重量％未満の分散物Ｂ３０重量部を越え７０重量部までより成る、保護コロイドによって本質的に安定化されておりそして１０℃未満の最低造膜温度を有する分散物の状態の溶剤不含および可塑剤不含の不均質ポリビニルエステル組成物。

【請求項２】
最低造膜温度が０～７℃の範囲にある請求項１に記載の不均質ポリビニルエステル組成物。
【請求項３】
ポリマーＡのガラス転移温度が２５℃より上でありそしてポリマーＢのガラス転移温度が１５℃未満である請求項１に記載の不均質ポリビニルエステル組成物。
【請求項４】
ポリマーＡおよびＢ中のビニルエステルがいずれの場合にも酢酸ビニルでありそしてポリマーＢ中のα－オレフィンがエチレンである請求項１に記載の不均質ポリビニルエステル組成物。
【請求項５】
ポリマーＡが、アクリル酸、メタクリル酸、Ｎ－メチロールアクリルアミドおよびＮ－メチロールメタクリルアミドより成る群の内のコモノマー単位を含有する請求項１に記載の不均質ポリビニルエステル組成物。
【請求項６】
ポリマーＡおよびＢがそれぞれ２～２０重量% のポリビニルアルコールで安定化されている請求項１に記載の不均質ポリビニルエステル組成物。
【請求項７】
請求項１に記載の分散物の状態の溶剤不含および可塑剤不含の不均質ポリビニルエステル組成物を製造する方法において、
Ａ）（ａ１）炭素原子数１～１８のカルボン酸の少なくとも１種類のビニルエステル８５～１００重量% 、
（ａ２）少なくとも１種類のα，β－不飽和カルボン酸０～５重量% 、
（ａ３）少なくとも１種類のＮ－官能性化合物０～５重量% および
（ａ４）少なくとも１種類の、複数のエチレン性結合を持つ不飽和モノマー０～５重量%
より成る２０℃より上のガラス転移点を有するホモポリマーまたはコポリマーを含む分散物１００重量部を
Ｂ）（ｂ１）炭素原子数１～１８のカルボン酸の少なくとも１種類のビニルエステル４５～９８重量% 、
（ｂ２）炭素原子数１～４の少なくとも１種類のα－オレフィン２～５０重量% および
（ｂ３）少なくとも１種類の、複数のエチレン性結合を持つ不飽和モノマー０～５重量%
より成る２０℃未満のガラス転移温度を有するコポリマー
を含む固形分含有量６０重量%未満の分散物Ｂ３０重量部を越え７０重量部までと混合し、場合によっては次いで噴霧乾燥しそして場合によっては水に再分散させることを特徴とする、上記方法。
【請求項８】
請求項１に記載の分散物の状態の溶剤不含および可塑剤不含の不均質ポリビニルエステル組成物より成る、多孔質のまたは半多孔質の基体を接合するための接着剤。
【請求項９】
木材を接合するための請求項８の接着剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、保護コロイドで安定化された不均質ポリビニルエステル分散物、それの製造方法および多孔質基体を接合するための溶剤不含および可塑剤不含の接着剤としてのそれの用途に関する。
【０００２】

【従来技術】
ポリビニルエステルを多くの場合基本成分とするエマルジョン系接着剤の多くは実際には低－または高沸点溶剤を用いて調製される。溶剤は一時的な可塑剤としての機能により、分散物の最低造膜温度または白色点（ｗｈｉｔｅ　ｐｏｉｎｔ）を低下させることによって膜硬化のための助剤として役立つ。この方法は接着剤が水の凍結点より僅かだけ上の温度でも接着剤を施工できることを保証する。この長所は接着剤フィルムの機械的性質にはほとんど悪影響を与えないが、最大の欠点は環境に溶剤を放出する点である。この目的に適する通例の溶剤の例示は例えばＷｏｏｄ　Ａｄｈｅｓｉｖｅｓ、Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、第１巻、Ｍａｒｃｅｌ　Ｄｅｋｋｅｒ、ニューヨーク、１９８９、第３３２～３３３頁および第２巻、第４４頁に記載されている。

【０００３】
溶剤の別の機能は、接着剤を低温で貯蔵する時に分散物が硬化するのを防止することである。低沸点成分、例えばメタノール、エタノールおよびアセトンを凍結防止剤としてポリ酢酸ビニル分散物に添加することはケミカル・アブストラクト８６：５６２８７ｓに記載されている。
比較的に高沸点の化合物の他の群は、永久可塑剤として接着剤分散物に添加される。この群には例えばジブチルフタレートおよび類似の化合物が含まれる。これらは乾燥後にフィルム中に残留するが、接合部分の熱安定性および接着剤の冷間流れ抵抗（ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ　ｔｏ　ｃｏｌｄ　ｆｌｏｗ）を害することがある。これらの化合物も同様に、Ｗｏｏｄ　Ａｄｈｅｓｉｖｅｓ、Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、第１巻、Ｍａｒｃｅｌ　Ｄｅｋｋｅｒ、ニューヨーク、１９８９、第３３１頁および第２巻、第４３～４４頁に例示されている。

【０００４】
それ故に溶剤不含および可塑剤不含の接着剤組成物は、毒物学的に許容できない物質および不快な臭いを発生するかまたは使用時に環境を汚染する物質の両方を完全に排除することができるので、環境保護およびユーザー保護の点で本質的に有利である。従ってこれらは特に“溶剤不含”と称される接着剤調製物において使用され得る。

【０００５】
適当なコモノマー、例えばエチレンによるポリ酢酸ビニルの内部可塑化のために、造膜性助剤または可塑剤を添加する必要ない水性接着剤が特許文献に掲載されている。
例えばドイツ特許（Ｃ）第３，１１５，６０１号明細書には、例えば接着剤、紙処理組成物または塗料の分野で使用される水性合成樹脂エマルジョンが、低温での貯蔵時に良好な耐凍結性を示す木材用のポリ酢酸ビニル－エマルジョン系接着剤を含めて開示されている。酢酸ビニルおよびエチレンのコポリマーを基本成分とする木工用エマルジョン系接着剤も開示されている。この分散物の低温安定性は、追加的溶剤なしに、原則として保護コロイドとしてアセトアセチラート－ポリビニルアルコールを使用することによって達成される。

【０００６】
ドイツ特許出願公開第２，３０１，０９９号明細書には、酢酸ビニル、エチレンおよびＮ－メチロールアクリルアミドの三元共重合体を基本成分とし且つ部分的に加水分解されたポリビニルアルコールによって安定化されている接着剤組成物の製造方法が開示されている。このポリマーは改善された冷間流れ抵抗および接合部の向上した耐熱性を示す。これらの性質は特別な方法で重合を実施することによって達成される。その方法ではモノマーの酢酸ビニルおよびＮ－メチロールアクリルアミドは、遅延供給法（ｄａｌａｙｅｄ　ｆｅｅｄ　ｐｒｏｃｅｓｓ）において、反応混合物全体中の未重合酢酸ビニルが７５％までの転化率で１％を超えないように配量供給される。

【０００７】
特に、凍結防止のために使用される溶剤を低揮発性化合物に交換することも公知である。例えばドイツ特許出願公開第３，８３９，９３６号明細書には、ポリビニルエステルを基本成分とする、脂肪族カルボン酸のアミドおよび／またはカルバミン酸のアミド、特にア

セトアミドを含有している耐凍結性エマルジョン系接着剤が開示されている。しかしながらこの調製物は可塑剤、例えばジブチルフタレートまたはブチルジグリコールアセテートを追加的に含有していない。

【０００８】

特開平５－７８５４１号公報には、可塑剤を添加せずに低い造膜温度を示す木工用－および紙用接着剤としてのポリ酢酸ビニル分散物が開示されている。しかしながらこの組成物は本質的な量、例えば酢酸ビニルを基準として１６重量％ の、イソブテンと無水マレイン酸とのコポリマーをポリビニルアルコールの他の保護コロイドとして含有している。

【０００９】

ドイツ特許出願公開第２，７１８，７１６号明細書には、エチレン－酢酸ビニル－コポリマーを基本成分とするエマルジョン系触圧接着剤をアクリレート－コポリマーのエマルジョンを添加することによって変性できることが開示されている。しかしながらアクリレートの知られた高い値段は、この変性がエマルジョン系接着剤の値段を著しく高めることを意味する。

【００１０】

特開平６－６５５５０号公報には、いずれの場合にも５～４０重量％ のコポリマー中エチレン含有量の２種類の酢酸ビニル－エチレン－コポリマー分散物より成り、その内の一方の分散物がポリビニルアルコールによって安定化されておりそしてもう一方が非イオン性乳化剤によって安定化されている、接着剤組成物が開示されている。両方の成分中にエチレンが存在していることおよび少なくとも一方の成分に乳化剤が存在していることが、不満足な耐熱性の接合部分をもたらす。

【００１１】

ポリビニルアルコールで安定化されそして慣用の加圧乳化重合法によって製造される、酢酸ビニルとエチレンとのコポリマーを使用した時の問題は、７℃未満の所望のＭＦＴ値を得るのに十分な量のエチレンを重合組入れる場合には、造膜性助剤を含有する慣用のポリビニルエステル－ホモポリマーの分散物の膜の耐熱性が達成されない（比較例Ｖ１と比較して比較例Ｖ２およびＶ３参照）。

【００１２】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の課題は、モノマー単位としてビニルエステル、特に酢酸ビニルを基本成分とし、実質的に保護コロイドで安定化されておりそして低沸点溶剤または高沸点溶剤または可塑剤を含有しておらずそして用途特性、例えば接合部分の耐熱性、分散物の凍結融解安定性および硬化速度に関して慣用の溶剤変性ポリビニルエステル－ホモポリマー分散物に匹敵する接着剤分散物を見出すことであった。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

この課題は、本発明に従って、異なるガラス転移温度（Ｔｇ）を有するビニルエステル類のホモ－またはコポリマーを含む不均質分散物によって解決される。

それ故に本発明は、

Ａ）（ａ１）炭素原子数１～１８のカルボン酸の少なくとも１種類のビニルエステル８５～１００重量％ 、

（ａ２）少なくとも１種類のα，β－不飽和カルボン酸０～５重量％ 、

（ａ３）少なくとも１種類のＮ－官能性化合物０～５重量％ および

（ａ４）少なくとも１種類の、複数のエチレン性結合を持つ不飽和モノマー０～５重量％ より成る２０℃より上のガラス転移点を有するホモポリマーまたはコポリマーおよび

Ｂ）（ｂ１）炭素原子数１～１８のカルボン酸の少なくとも１種類のビニルエステル４５～９８重量％ 、

（ｂ２）炭素原子数１～４の少なくとも１種類のα－オレフィン２～５０重量％ および

（ｂ３）少なくとも１種類の、複数のエチレン性結合を持つ不飽和モノマー０～５重量％ より成る２０℃未満のガラス転移温度を有するコポリマー

より成る、
保護コロイドによって本質的に安定化されておりそして１０℃未満の最低造膜温度を有する分散物または粉末の状態の溶剤不含および可塑剤不含の不均質ポリビニルエステルに関する。
【００１４】
不均質分散物または－粉末中のポリマーＡとＢとの比は１：（０．０５～２）、好ましくは１：（０．１５～１）である。
不均質ポリビニルエステルの分散物の最低造膜温度は好ましくは０～７℃である。
有利な（ａ１）のモノマー群には炭素原子数１～１８、特に１～１２のカルボン酸のビニルエステル、例えば蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ビニルピバレート、およびビニル－２－エチルヘキサノエート、酸残基中の炭素原子数９または１０の飽和－α－分岐モノカルボン酸（バーサテック酸：(R) Ｖｅｒｓａｔｉｃ ａｃｉｄｓ）のビニルエステル、および比較的に長鎖の飽和－または不飽和脂肪酸のビニルエステル、例えばビニルラウレートまたはビニルステアレートおよび安息香酸またはｐ－第三ブチル安息香酸のビニルエステルがある。特に酢酸ビニルが有利である。
【００１５】
（ａ２）のモノマー群の例にはα，β－不飽和酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、α，β－不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびシトラコン酸、およびそれらの第一モノアミド～第二モノアミドまたは何れの場合にも炭素原子数１～１８、好ましくは１～１２の脂肪族一価アルコールとのモノエステルがある。特に有利なモノマーはアクリル酸およびメタクリル酸である。遊離酸を組入れることが分散物混合物の凍結融解安定性を改善する。
【００１６】
官能性の窒素化合物（ａ３）の例には（メタ）アクリルアミド、アリルカルバマート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロールアリル－カルバマートおよびＮ－メチロール－エステル、Ｎ－メチロールアルキル－エーテルまたはＮ－メチロール（メタ）アクリルアミドのマンニッヒ塩基またはＮ－メチロールアリルカルバマート、アクリルアミド－グリコール酸、メチルアクリルアミドメトキシアセテートおよびＮ－（２，２－ジメトキシ－１－ヒドロキシエチル）アクリルアミドがある。別の例にはＮ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ドデシル（メタアクリルアミド、Ｎ－ベンジル（メタ）アクリルアミド、ｐ－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロピル）メタクリルアミドおよびエチルイミダゾーリドン－メタクリレート、ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルホルムアミドおよびＮ－ビニルアセトアミドがある。アクリル酸およびメタクリル酸のＮ－メチロールアミドが特に有利である。これらのコモノマーは酸性硬化剤と組合せて耐水性接着剤を得ることを可能とする。これらは自己の架橋性基によって分散物混合物フィルムの耐熱性を向上させる（実施例４および５）。
【００１７】
（ａ４）のモノマー群の例にはジアリルフタレート、ジアリルマレエート、トリアリルシアヌレート、テトラアリルオキシエタン、ジビニルベンゼン、１，４－ブタンジオール－ジメタクリレート、トリエチレングリコール－ジメタクリレート、ジビニルアジペート、アリル（メタ）アクリレート、ビニルクロトナート、メチレンビスアクリルアミド、ヘキサンジオール－ジアクリレート、ペンタエリスリトール－ジアクリレートおよびトリメチロールプロパン－トリアクリレートがある。
【００１８】
有利なビニルエステル群（ｂ１）には、（ａ１）の群の所に記載した化合物がある。但し、ポリマーＡで使用されるモノマーと同じでも異なっていてもよい。コポリマーＢのために使用されるビニルエステルはポリマーＡ中で使用されるものと、特に酢酸ビニルと同じであるのが有利である。

モノマー群（ｂ２）はエチレンが特に好ましい。
【００１９】
適するモノマー群（ｂ３）は（ａ４）の所に記載した化合物であり、それはポリマーＡで使用された化合物と同じでも異なっていてもよい。
コポリマーＡのガラス転移温度は好ましくは２５℃より高く、特に少なくとも３０℃である。
成分Ｂのコポリマーのガラス転移温度は好ましくは１５℃未満、特に１０℃未満である。
【００２０】
両方のコポリマーは、保護コロイドによって、特に６０～１００モル% の加水分解度および４% 濃度水溶液にて２０℃で測定して２～７０ｍＰａ．ｓの粘度を有する１種以上のポリビニルアルコールによって分散物中で安定化されている。個々のコポリマー組成物の総重量を基準とする保護コロイドの重量割合は好ましくは２～２０重量% 、特に５～１５重量% である。
【００２１】
更に、慣用のアニオン系－、非イオン系－またはカチオン系乳化剤を共安定剤として、コポリマー組成物の総重量を基準として３重量% までの量で使用することが可能である。
本発明は、また
Ａ）（ａ１）炭素原子数１～１８のカルボン酸の少なくとも１種類のビニルエステル８５～１００重量% 、
（ａ２）少なくとも１種類のα，β－不飽和カルボン酸０～５重量% 、
（ａ３）少なくとも１種類のＮ－官能性化合物０～５重量% および
（ａ４）少なくとも１種類の、複数のエチレン性結合を持つ不飽和モノマー０～５重量% より成る２０℃より上のガラス転移点を有するホモポリマーまたはコポリマーを含む分散物を
Ｂ）（ｂ１）炭素原子数１～１８のカルボン酸の少なくとも１種類のビニルエステル４５～９８重量% 、
（ｂ２）炭素原子数１～４の少なくとも１種類のα－オレフィン２～５０重量% および
（ｂ３）少なくとも１種類の、複数のエチレン性結合を持つ不飽和モノマー０～５重量% より成る２０℃未満のガラス転移温度を有するコポリマー
を含む分散物と混合することによって、
保護コロイドによって本質的に安定化されている溶剤不含および可塑剤不含の不均質ポリビニルエステル分散物を製造する方法に関する。
【００２２】
ビニルエステルのホモポリマーまたはコポリマーＡおよびＢの分散物は慣用の連続－またはバッチ式遊離基乳化重合または加圧乳化重合法によって製造される。
使用される遊離基開始剤には水溶性－および／または油溶性開始剤系、例えばペルオキシジスルファート、アゾ化合物、過酸化水素、有機系ヒドロペルオキシドまたはジベンゾイルペルオキシドがある。これらは単独でもまたは還元性化合物、例えばＦｅ（II）塩、ピロ亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム、(R) Ｒｏｎｇａｌｉｔ　Ｃ（ＢＡＳＦ、ナトリウム－ホルムアルデヒド－スルホキシレート）またはアスコルビン酸と組合せレドックス系触媒として使用してもよい。
【００２３】
保護コロイドとして必要とされるポリビニルアルコールは重合の前に存在していてもよいしまたは重合の間または後に添加してもよい。
分散物ＡおよびＢの固形分含有量はいずれの場合にも、互いに無関係に、２５～６５重量% 、好ましくは３０～６０重量% である。
重合が終了した時に、残留モノマーの大部分を除くために分散物からモノマーを慣用の化学的－および／または物理的方法によって除く。上記の方法の例には、上記のレドックス触媒系を用いての高温での化学的後処理、不活性ガスまたは不活性ガス流を用いるストリッピング処理および分散物の蒸留がある。

【００２４】
二種類の溶剤不含および可塑剤不含のポリビニルエステル分散物ＡおよびＢの混合は慣用の攪拌装置を用いて実施する。
分散物混合物中の二種類のポリマーＡとＢの百分率割合は、１０℃未満、好ましくは０～７℃の範囲内の最低造膜温度（ＭＦＴ）がポリマーＡとＢとの分散物混合物で得られる様に選択する。
【００２５】
低いＭＦＴを達成するのに必要とされる混合比は、特に個々の分散物中のポリマーＡとＢのガラス転移温度、ポリマーＡにおいて使用される酸（ａ２）またはＮ－官能性コモノマー（ａ３）の種類、安定化に使用されるポリビニルアルコールの種類および量並びに分散成分の粒度分布に左右される。それ故に分散物混合物中の二種類のポリマーＡとＢの最適な割合は、一連の混合物によって前もって個別に経験的に決めなければならない。５～２００重量部、好ましくは１５～１００重量部、特に３０～７０重量部のポリマーＢを１００重量部のポリマーＡに対して使用する。
【００２６】
混合操作が終了した時に、別の添加物、例えば消泡剤、フィラーおよび保存剤をこの分散物に後から添加してもよい。
本発明は更に、本発明に従って製造されたポリビニルエステル分散物を噴霧乾燥することによって不均質ポリビニルエステル分散物粉末を製造する方法およびこのポリビニルエステル分散物粉末を水に再分散させることによって不均質ポリビニルエステル分散物を製造する方法にも関する。
【００２７】
噴霧乾燥は液体の噴霧乾燥に適する当業者に知られたあらゆる装置、例えば二成分ノズルまたは回転アトマイザーディスクを備えたもので実施することができる。
分散物混合物は非常に低い造膜温度、例えば０℃を示し得るので、分散物粉末の適当な保存性を保証するために、固化防止剤を噴霧乾燥の間に使用するべきである。適する固化防止剤には０．０１～０．５μｍ の平均粒度を有する珪酸アルミニウム、炭酸カルシウムまたは珪酸がある。固化防止剤は、分散物混合物の溶剤含有量を基準として０．５～２０重量% の量で使用するのが有利である。しかしながら、ドイツ特許（Ｃ）第３，１０１，４１３号明細書に記載されている様に、ビニルエステルポリマーと珪酸との総量を基準として０．１～３重量% の上記量で疎水性珪酸を使用することも可能である。固化防止剤は噴霧乾燥塔に水性分散物混合物と同時にしかし別々に導入する。
【００２８】
本発明に従って製造される分散物粉末は良好な保存性を示し、容易に自由流動しそして水と混合することによって長い保存性を示す均一な粘度安定性分散物に容易に変えることができる。再分散物は、慣用の溶剤含有接着剤に匹敵する良好な接合強度を示す優れた木工用水性接着剤である。
新規の不均質ポリビニルエステル分散物は接着剤として、特に木材接合部を生産するための、向上した耐水性の特殊な木材接合物を製造するための接着剤として並びに、再分散物が再び溶剤不含および可塑剤不含の接着剤と成る分散物粉末を製造するのに適している。
【００２９】
新規の分散物は慣用の溶剤含有接着剤分散物の接着性に匹敵する接着性を示すが、工業的品質で不純物と考えられる程に多量の低－または高沸点有機溶剤または可塑剤を揮発性成分として含有していない。
特に、接合部分の耐水性が向上している新規の溶剤不含および可塑剤不含の特殊接着剤を製造するためには、色々な特許、例えばドイツ特許（Ｂ）第２，２６１，４０２号明細書、ドイツ特許（Ｃ）第２，６２０，７３８号明細書およびドイツ特許出願公開第３，９４２，６２８号明細書に記載された酸性化合物、特に酸性塩、例えば塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムまたはジルコニウム－オキシクロライドまたは燐酸の水溶液を新規の分散物に架橋触媒として添加してもよい。その時、この接着剤はＥＮ２０４の基準に従う少な

くとも強度分類Ｄ２を満足し、好ましくはＤ３を満足する。

【００３０】

本発明は新規の不均質ポリビニルエステル分散物または、新規の噴霧乾燥済み不均質分散物粉末の再分散物を多孔質または半多孔質の基体、特に木材を接合するための接着剤として用いることにも関する。

以下の実施例によって本発明を更に詳細に説明する。実施例において部および百分率は重量に関する。

【００３１】

【実施例】

実施例１～８および比較例VIのための分散物成分Ａの製造

分散物Ａ１およびＡ２

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１２部（４% 濃度水溶液で８ｍＰａ．ｓの粘度を有するポリビニルアルコール６部および４% 濃度水溶液で１８ｍＰａ．ｓの粘度を有するポリビニルアルコール６部より成る）を９５．５部の脱イオン水に溶解した溶液を、錨型攪拌機、導入装置、還流冷却器、ジャケット式加熱冷却器および窒素導入口を備えた攪拌式ガラス製反応器中に準備する。０．１部の消泡剤（(R)Ａｇｉｔａｎ　２８０、Ｍｕｅｎｚｉｎｇ－Ｃｈｅｍｉｅ）を添加し、反応器を窒素でフラッシュ洗浄しそして５部の酢酸ビニルを混合物中に混入乳化させる。内部温度を５０℃に高め、０．５部の水に０．０３部の第三ブチル－ヒドロペルオキシド（７０% 濃度の(R)Ｔｒｉｇｏｎｏｘ　ＡＷ７０、Ａｋｚｏ－Ｃｈｅｍｉｅ）を溶解した溶液を添加した後に重合を開始しそして４．２部の水に入れた０．０４部のＲｏｎｇａｌｉｔ Ｃの３．５時間にわたっての連続供給を開始する。２０分後に二つのモノマー供給物の供給を開始する。最初の供給物は９．５部の水に０．５部のアクリル酸を入れたものでありそしてもう一つの供給物は分散物Ａ１の場合には９４．５部の酢酸ビニルでありそして分散物Ａ２の場合には０．１部のトリメチロールプロパン－トリアクリル酸を含む９４．４部の酢酸ビニルであり、いずれの場合にも０．０９部の第三ブチル－ヒドロペルオキシドを含んでいる。いずれの供給物も６９～７３℃の内部温度で２．５時間にわたって配量供給する。Ｒｏｎｇａｌｉｔ　Ｃの供給が完了した時に、残留モノマーを除くために、場合によっては過酸化水素の水溶液（３０% ）およびアスコルビン酸を後から添加して混合物を後重合する。冷却後に、ｐＨを１０% 濃度水酸化ナトリウム溶液を用いて５に調節する。５０% の固形分含有量での分散物の粘度はそれぞれ３９．５および４４．１Ｐａ．ｓ（ブルックフィールド　ＲＶＴ　６／２０、２３℃）である。ＭＦＴ値はいずれの場合も１３℃である。

【００３２】

分散物Ａ３

アクリル酸溶液を１３部の水に２部のＮ－メチロールアクリルアミドを溶解した溶液に交換して上記と同様に分散物を製造する。９３部の酢酸ビニルを配量供給しそして９２部だけの水を液体中で使用する。（コモノマー溶液は市販の４８% 濃度Ｎ－メチロールアクリルアミド溶液を希釈することによって製造する。重合の終了後に中和を実施しない。４８% の固形分含有量、２１．１Ｐａ．ｓの粘度（ブルックフィールド　ＲＶＴ　６／２０、２３℃）で得られる。ＭＦＴは１３℃である。

【００３３】

分散物Ａ４

１２Ｐａ．ｓのラテックス粘度（ブルックフィールド　ＲＶＴ　６／２０、２３℃）を有する５０% 濃度ポリ酢酸ビニル水性分散物を、分散物Ａ１およびＡ３の製造のために使用したのと同じ装置においてポリ酢酸ビニルを基準として８% のポリビニルアルコール（８８モル% の加水分解度、４% 濃度溶液で２０℃での粘度１８ｍＰａ．ｓ）およびポリ酢酸ビニルを基準として４% の別のポリビニルアルコール（同じ加水分解度、４% 濃度溶液で２０℃での粘度８ｍＰａ．ｓ）の使用下に、ポリ酢酸ビニルを基準として０．１５% の触媒の過硫酸アンモニウムによって７０℃の重合温度で製造する。ＭＦＴは１５℃である。

【００３４】
分散物ＡＶ
分散物を分散物Ａ１～Ａ３の所に記載した様に、ただしコモノマーを供給せずに且つモノマー供給物中の酢酸ビニル９５部および重合液中の水１０５部を用いて製造する。後からの中和を実施しない。４９％の固形分含有量で２７．５Ｐａ．ｓの粘度（ブルックフィールド　ＲＶＴ　６／２０、２３℃）が得られる。ＭＦＴは１３℃である。
【００３５】
実施例１～８および比較例V2およびV3のための分散物成分Ｂの製造
分散物Ｂ１
酢酸ビニルとエチレンとのコポリマーを基本成分とする分散物を、配量供給装置、温度制御手段および攪拌器を備えた３０Ｌのオートクレーブ中で製造する。触媒は過硫酸アンモニウム／Ｒｏｎｇａｌｉｔ　Ｃ－系を使用する。重合温度は８０℃である。ポリマーを基準として９．４％の部分加水分解ポリビニルアルコール（８８モル％の加水分解度、４％濃度溶液で２０℃での粘度８ｍＰａ．ｓ）を重合液中で使用する。約１０℃にフィルムのガラス転移温度を調整するために、重合を２０ｂａｒのエチレン圧で開始する。固形分含有量は５０重量％でそしてＭＦＴは０℃である。この分散物は４．１Ｐａ．ｓのラテックス粘度（ブルックフィールド　ＲＶＴ　４／２０、２３℃）を有している。
【００３６】
分散物Ｂ２
分散物Ｂ１と同様な加圧乳化重合体を、重合を５０ｂａｒの初期エチレン圧のもとで実施する点を変更して製造する。重合温度は６０℃である。重合を、ポリマーを基準として７％のポリビニルアルコール（８８モル％の加水分解度、４％濃度溶液で２０℃での粘度８ｍＰａ．ｓ）およびポリマーを基準として７％の別のポリビニルアルコール（８８モル％の加水分解度、４％濃度溶液で２０℃での粘度４ｍＰａ．ｓ）を保護コロイドとして使用して実施する。重合体は約－１０℃のガラス転移温度を有している。ＭＦＴはここでも０℃である。粘度は４Ｐａ．ｓ（ブルックフィールド　ＲＶＴ　４／２０、２３℃）である。
【００３７】
分散物Ｂ３
４Ｐａ．ｓのラテックス粘度（ブルックフィールド　ＲＶＴ　４／２０、２３℃）および－１４℃のガラス転移温度を有する５０％濃度酢酸ビニル－エチレン－コポリマー分散物を、温度制御装置および攪拌機を備えた３０Ｌの耐圧反応器中で、６０℃の重合温度および５５ｂａｒのエチレン圧のもとで、ポリマーを基準として７％のポリビニルアルコール（８８モル％の加水分解度および４％濃度溶液で２０℃での粘度８ｍＰａ．ｓ）およびポリマーを基準として７％の別のポリビニルアルコール（８８モル％の加水分解度、４％濃度溶液で２０℃での粘度４ｍＰａ．ｓ）およびポリマーを基準として１％の、２５モルのエチレンオキサイドでオキシエチラート化されたC_{16}～C_{18}－脂肪アルコールを使用し、過硫酸アンモニウム／ピロ亜硫酸ナトリウム－組合せ触媒を用いて製造する。
【００３８】
比較例Ｖ２の分散物
分散物を分散物Ｂ３の製造に使用した装置中で、ポリマーを基準として８．６％の部分的に加水分解されたポリビニルアルコール（８８モル％の加水分解度、水溶液で２０℃での粘度１８ｍＰａ．ｓ）によって過硫酸アンモニウム／Ｒｏｎｇａｌｉｔ　Ｃ－触媒組合せを用いて実施する。エチレン圧は３０ｂａｒであり、そして反応温度は５０℃である。９．６Ｐａ．ｓの粘度（ＥｐｐｒｅｃｈｔＣ／２、２３℃）を有する５１．７％の固形分含有量の凝集物不含分散物が得られる。ガラス転移温度は１３℃であり、ＭＦＴは２．５℃の値である。
【００３９】
比較例Ｖ３の分散物
操作は比較例Ｖ２の所に記載した通りであるが、重合を２０ｂａｒのエチレン圧のもとで

実施する点を相違させる。５２．４％の固形分含有量にて、粘度は１０．９Ｐａ．ｓ（Ｅｐｐｒｅｃｈｔ　Ｃ／２、２３℃）である。ガラス転移温度は２２℃である。ＭＦＴは５．５℃の値である。

【００４０】

１．溶剤不含－および可塑剤不含木工用接着剤の製造

実施例１～５および比較例Ｖ１

実施例１～５の混合物を製造するために、基本成分分散物Ａ１～Ａ３の表１の重量を基本成分分散物Ｂ１およびＢ２と、錨型攪拌機を備えたガラス製容器中で混合しそして少なくとも３時間良く混合する。実施例４および５の場合には、次いで架橋触媒として塩化アルミニウム溶液を添加する。比較例Ｖ１の場合には、分散物ＡＶを、ＭＦＴを減少させるために、慣用の膜固化剤のブチルジグリコールアセテートにて従来技術に従って調製する。

【００４１】

分析結果および使用試験結果は表１に示した通りである。

ブナ材試験体の引裂強度をＥＮ２０４の試験基準に従って測定する。

試験体はＥＮ２０５に記載されている様に製造する。塗布および試験は以下の技術的パラメータを考慮して実施する：

接着剤塗布速度：	**１５０±２０g／m^2（両側に塗布）**
開放待ち時間(Open waiting time)：	**３分**
密閉待ち時間(Closed waiting time)：	**３分**
圧縮時間：	**２時間**
圧縮圧：	**０．７±０．１N／mm^2**
１回の試験当たりの試験体の数：	**２０**
貯蔵手順Ｄ１／１の後の試験：	**標準的気候*)で７日間**
貯蔵手順Ｄ３／３の後の試験：	**標準的気候*)で７日間** **冷水中で４日間** **（試験温度２３℃±２℃）**
貯蔵手順Ｄ１／８０℃)の後の試験：**	**標準的気候*)で７日間** **８０℃で２日間貯蔵** **（試験温度：８０℃）**
送り速度：	**５０mm／分**

貯蔵手順１の後の強度Ｄ１クラスへの分類は≧１０Ｎ／mm^2 の引裂強度の所で行う。

【００４２】

貯蔵手順３の後の強度Ｄ３クラスへの分類は≧２Ｎ／mm^2 の引裂強度の所で行　う。

＊）　２３±２℃で５０±５％ の相対湿度

＊＊）この試験はＥＮ２０４の一部ではない。

硬化速度の測定：

硬化速度は、それぞれ３mmの厚さ、８５mmの長さおよび２０mmの幅を有する２枚のブナ材を接合するとによって製造された片側積層ブナ材試験体について以下の技術的パラメータを顧慮して測定する。

【００４３】

圧縮時間：	２．５または５分
圧縮圧：	０．７±０．１N／mm^2
１回の試験当たりの試験体の数：	１０

接合面積：　３００ｍｍ^2
試験温度　２３℃±２℃
送り速度：　５０ｍｍ／分
凍結／融解安定性
分散物を－１８℃で２４時間貯蔵し、次いでゆっくり室温に加温しそしてその塗布物を評価する。

【００４４】

表１

実施例	1	2	3	4	5	V1	V2	V3
組成（部）								
分散物A1	100							
分散物A2		100	100					
分散物A3				100	100			
分散物AV						100		
分散物B1	67		67		67			
分散物B2		43		43				
プチルジグリコールアセテート						2		
塩化アルミニウム				2.8	2.9			
Tg　成分A　(℃)	30	30	30	30	30	-	-	-
Tg　成分B　(℃)	10	-10	10	-10	10	-	-	-
試験								

MFT (℃)	6	1	5	0	5	2	2.5	5.5
ブルックフィールド粘度 RVT 6/20 [Pa.s]	16.75	23.25	20.25	13	13.34	38.8	-	-
EN204 に従う引裂強度 D1/1[N/mm^2]	13.5	10.4	12.9	11.4	12.8	12.8	-	-
EN204 に従う引裂強度 D3/3[N/mm^2]	-	-	-	2	2.4	-	-	-
耐熱性 D1/80℃、引裂強度 [N/mm^2]	5.8	5	5.2	6.7	7.3	5.1	3.4	3.6
硬化速度								
2.5 分の圧縮時間の後の引裂強度 [N/mm^2]	2	1.7	2.1	1.9	1.7	1.9	-	-
５分の圧縮時間のの後の引裂強度 [N/mm^2]	4	3.6	4	3.7	3.2	3.7	-	-
-18 ℃での凍結/ 融解安定性	安定	安定	安定	安定	安定	凝集	顕著に増粘	顕著に増粘

本発明に従う実施例１～５は、造膜助剤のブチルジグリコールアセテートが添加されている比較例Ｖ１の従来技術のポリ酢酸ビニル－ホモポリマー分散物に比較して、匹敵する塗装特性を０～６℃のＭＦＴにおいて達成できることが判る。更に、比較例V1に比較して新規の分散物混合物は追加的な溶剤を用いずに凍結／融解安定性を有している。比較例V2およびV3は、均質ポリマー組成を有する酢酸ビニル/ エチレン－分散物が、本発明の実施例と比較して匹敵するＭＦＴにて接合部分に適切な耐熱性を達成できないことを示している。

【００４５】

２．木材用の溶剤不含－および可塑剤不含粉末接着剤の製造

実施例６

実施例１～３と同様に、１００部の分散物Ａ１を６７部の分散物Ｂ２と混合する。この分散物は実施例７の所で説明する噴霧乾燥実験の出発点として役立つ。接着データを表２に示す。

【００４６】

実施例７

実施例６の分散物混合物の噴霧乾燥：

分散物Ａ１とＢ２とから製造される実施例６の分散物混合物を噴霧乾燥前に３５％の固形分含有量に水で希釈する。使用する噴霧乾燥装置は、噴霧を３ｂａｒのノズル圧にて２成分用ノズルによって行うＮｉｒｏ社の実験室用噴霧乾燥器（(R)Ｍｉｎｏｒ　ｂｅｎｃｈ　ｓｐｒａｙ－ｄｒｙｅｒ）である。分散物処理量は１．５Ｌ／時間であり、空気導入温度は１３０℃でありそしてガス出口温度は８０℃である。疎水性化珪酸の状態の固化防止剤は分散物と別に配量供給スクリュウーによって添加する。水に再分散でき且つ良好な保存性を示す易流動性粉末が得られる（１０００℃での灰分：１．７％）。

【００４７】

この粉末の５０％濃度再分散物の接着性に関する性質を表２に上記出発点分散物と比較して示す。

実施例８

分散物Ａ４とＢ３の混合物の噴霧乾燥：

１００部の分散物Ａ４を３９部の分散物Ｂ３と混合しそして水で３７％の固形分含有量および０．４Ｐａ．ｓのラテックス粘度（Ｅｐｐｒｅｃｈｔ－レオメーターＢ／II）に調製する。分散物混合物のＭＦＴは０℃未満であり、この混合物を次いで慣用の噴霧塔で噴霧乾燥する。この塔の円筒部分は１ｍの高さおよび２．２ｍの直径を有しており、円錐部分は６０°の角度を有している。分散物をこの塔の頂部から供給しそして直径２．５ｍｍの４つの穴を持ち且つ２０００回転／分の速度で回転する直径１２ｃｍの噴霧用ディスクによって噴霧する。窒素ガスと疎水性の二酸化珪素との混合物を、塔の蓋にある別の穴を通して塔に１２００ｋｇ／時の窒素導入量で吹き込む。窒素はサイクロン分離器を通して除く。窒素の温度は塔入口で１２０℃であり、分離器で７５℃である。二酸化珪素は２８ｎｍの平均粒度、１１０m^2／ｇの表面積および２％の炭素含有量を有している。二酸化珪素の４％濃度水性懸濁液のｐＨは７である。二酸化珪素を、分散物混合物の固形分含有量を基準として１％の量で使用する。噴霧乾燥を数時間の間、中断することなく行い、易流動性で良好な保存性の低微粉含有量分散物粉末の９０％より多くがサイクロン排出器を通して取り出される。

【００４８】

表２

実施例	6	7	8
組成		再分散物	再分散物
分散物Ａ１〔部〕	100	100	
分散物Ａ４〔部〕			100
分散物Ｂ２〔部〕	67	67	
分散物Ｂ３〔部〕			39
Ｔｇ　成分Ａ〔℃〕	30	30	30
Ｔｇ　成分Ｂ〔℃〕	-10	-10	-14
試験			
固形分含有量〔％〕	50	50	53
ＭＦＴ　〔℃〕	0	0	0
ブルックフィールド粘度 RVT 6/20 [Pa.s]	16.50	18	12
引裂強度 (EN 204 D1/1による) [N/mm^2]	14	15.3	15
引裂強度 (EN 204 D3/3による) [N/mm^2]	-	-	-
耐熱性 D1/80℃　引裂強度 [N/mm^2]	3.6	3.7	5

硬化速度			
2.5 分の圧縮時間の後の 引裂強度 [N/mm^2]	2.1	1.6	2.7
５分の圧縮時間の後の 引裂強度 [N/mm^2]	3.6	4.3	3.9
１８℃での凍結融解安定性	安定	安定	安定

表２から、実施例６の噴霧乾燥した溶剤不含および可塑剤不含の分散物混合物から、実施例７において、噴霧乾燥した出発分散物と接着剤強度が本質的に相違していない再分散物を製造することができることが判る。実施例８は、良好な木材の接合強度の他に、良好な硬化速度が、再分散される分散物粉末から製造される新規の接着剤でも達成できることが判る。

フロントページの続き

(74)代理人 100111486
弁理士 鍛冶澤 實
(72)発明者 マルテイン・ジヤコブ
ドイツ連邦共和国、６５７７９ ケルクハイム、フライヘルー フオムー シユタインー ストラーセ、３５
(72)発明者 デトレーフ・ザイプ
ドイツ連邦共和国、６５７７９ ケルクハイム、アン・デン・レーメルゲルテン、５
(72)発明者 フオルカー・マッツ
ドイツ連邦共和国、６０５２９ フランクフルト、ガイゼンハイマー・ストラーセ、９３
(72)発明者 シユテフアン・ヘッス
ドイツ連邦共和国、６４５２１ グロッスー ゲルアウ、アム・バーンダム、２ ベー

合議体
審判長 宮坂 初男
審判官 渡辺 陽子
審判官 一色 由美子

(56)参考文献 特開平０７－２２８８４９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第５３４９００９（ＵＳ，Ａ）
特開昭５９－１０９５６８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L31/00-31/04 C09J131/00-131/04