

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-105899

(P2017-105899A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 37/00 (2006.01)	CO8L 37/00	4J002
CO8L 33/06 (2006.01)	CO8L 33/06	4J100
CO8L 25/14 (2006.01)	CO8L 25/14	4L033
CO8F 222/08 (2006.01)	CO8F 222/08	
DO6M 15/263 (2006.01)	DO6M 15/263	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2015-239361 (P2015-239361)
 (22) 出願日 平成27年12月8日 (2015.12.8)

(71) 出願人 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 梶川 正浩
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株
 式会社 堺工場内
 Fターム(参考) 4J002 BC071 BG041 BG051 BG061 BH001
 BH011 GK02 HA04
 4J100 AB02R AJ09Q AK32Q AL02P AL03P
 AL04P AL05P CA05 DA01 JA11
 4L033 AB01 AC11 AC15 CA18

(54) 【発明の名称】 水性樹脂組成物及び繊維集束剤

(57) 【要約】

【課題】 繊維の集束性に優れ、機械的強度及び外観に優れた成形品の製造に使用可能な水性樹脂組成物及び繊維集束剤を提供する。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸アルキルエステル (a 1) と (無水) マレイン酸 (a 2) とスチレン (a 3) とを必須原料とする重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 0 のアクリル樹脂 (A) 、 及び水性媒体 (B) を含有する水性樹脂組成物であって、前記アクリル樹脂 (A) の原料である単量体成分中の前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステル (a 1) の質量比率が 2 0 ~ 8 0 質量% の範囲であり、前記 (無水) マレイン酸 (a 2) の質量比率が 2 ~ 3 0 質量% の範囲であり、前記スチレン (a 3) の質量比率が 1 0 ~ 4 0 質量% の範囲である水性樹脂組成物を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)と(無水)マレイン酸(a2)とスチレン(a3)とを必須原料とする重量平均分子量が5000~150000のアクリル樹脂(A)、及び水性媒体(B)を含有する水性樹脂組成物であって、前記アクリル樹脂(A)の原料である単量体成分中の前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)の質量比率が20~80質量%の範囲であり、前記(無水)マレイン酸(a2)の質量比率が2~30質量%の範囲であり、前記スチレン(a3)の質量比率が10~40質量%の範囲である水性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)が、炭素原子数が4~14のアルキル基を有するものである請求項1記載の水性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項1又は2記載の水性樹脂組成物を含有することを特徴とする繊維集束剤。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、繊維の集束等に有用な水性樹脂組成物及び繊維集束剤に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

一般にガラス繊維は、熔融ガラスを白金ブッシングの底部に設けられた多数のノズルから引き出すことによって成形され、各ガラス繊維(フィラメント)の表面には、集束剤が塗布された後、数百~数千本束ねられて一本のストランドとされる。また、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、上記のようにして得られたストランドを所定長に切断し、あるいはストランドを一旦巻き取ってから引き出し、所定長に切断することによってガラスチョップドストランドにした後、これを熱可塑性マトリックス樹脂と加熱しながら混練し、次いで各種の成形法によって所定形状に成形することによって製造される。

【0003】

従来、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂(FRTP)の機械的物性改良を目的として、ガラス繊維の表面にコートされ、熱可塑性樹脂との好適な密着性を付与する各種ガラス繊維収束剤が提案されている。このような中、成形品の強度向上を目的としたガラス繊維集束剤として、(無水)マレイン酸と(メタ)アクリル酸エステルとからなる重合性単量体を共重合したアクリル樹脂を必須成分としたアクリル系樹脂組成物が提案されている(例えば、特許文献1参照。)。

【0004】

しかし、前記特許文献1に記載された繊維集束剤を用いて得られる成形材料は、高温加工時の耐熱変色性が劣り、成形品の外観に問題があった。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開2011-116589号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明が解決しようとする課題は、繊維の集束性に優れ、機械的強度及び外観に優れた成形品の製造に使用可能な水性樹脂組成物及び繊維集束剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明者等は前記課題を解決すべく検討した結果、特定の組成を有する重量平均分子量5000~150000のアクリル樹脂、及び、水性媒体を含有する水性樹脂組成物が、

10

20

30

40

50

上記課題を解決できることを見出した。

【0008】

すなわち、本発明は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)と(無水)マレイン酸(a2)とスチレン(a3)とを必須原料とする重量平均分子量が5000~150000のアクリル樹脂(A)、及び水性媒体(B)を含有する繊維集束剤であって、前記アクリル樹脂(A)の原料である単量体成分中の前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)の質量比率が20~80質量%の範囲であり、前記(無水)マレイン酸(a2)の質量比率が2~30質量%の範囲であり、前記スチレン(a3)の質量比率が10~40質量%の範囲である水性樹脂組成物に関するものである。

【発明の効果】

10

【0009】

本発明の水性樹脂組成物は、繊維の集束性に優れ、機械的強度及び外観に優れた成形品が得られることから、繊維集束剤に使用することができる。

【0010】

また、この繊維集束剤を用いて集束した繊維束とマトリックス樹脂とを用いて得られる成形品は、着色度が小さく、引張した場合や屈曲した場合、強い衝撃を受けた場合であっても、割れ等を引きこさないレベルの機械的強度を備えることから、例えば自動車や航空機の部材、家電製品の部品や風力発電部材をはじめとする様々な用途で使用することができる。

【発明を実施するための形態】

20

【0011】

本発明の水性樹脂組成物は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)と(無水)マレイン酸(a2)とスチレン(a3)とを必須原料とする重量平均分子量が5000~150000のアクリル樹脂(A)、及び水性媒体(B)を含有する水性樹脂組成物であって、前記アクリル樹脂(A)の原料である単量体成分中の前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)の質量比率が20~80質量%の範囲であり、前記(無水)マレイン酸(a2)の質量比率が2~30質量%の範囲であり、前記スチレン(a3)の質量比率が10~40質量%の範囲であるものである。

【0012】

なお、本発明において「(メタ)アクリル酸アルキルエステル」の表記は、「アクリル酸アルキルエステル」及び「メタアクリル酸アルキルエステル」のいずれか一方または両方を表すものであり、「(無水)マレイン酸」の表記は、「マレイン酸」及び「無水マレイン酸」のいずれか一方または両方を表すものである。

30

【0013】

まず、前記アクリル樹脂(A)について説明する。前記アクリル樹脂(A)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)と(無水)マレイン酸(a2)とスチレン(a3)とを必須原料とするものである。

【0014】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、集束性がより向上することから、炭素原子数4~14のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが好ましい。なお、これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

40

【0015】

また、前記アクリル樹脂(A)の原料としては、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(a1)、前記(無水)マレイン酸(a2)、及び前記スチレン(a3)の他に、必要に応じてその他の単量体(a4)を使用することができる。

【0016】

50

前記その他の単量体 (a 4) としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、2 - メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メタクリロキシプロピルトリメトシキシラン、ビニルトリエトキシシラン等の官能基を有する単量体、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリル酸 - 1 , 4 - ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸 - 1 , 6 - ヘキサジオール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、ジ(メタ)アクリル酸グリセリン、 - メチルスチレン、パラメチルスチレン、クロロメチルスチレン、(メタ)アクリル酸、フマル酸、(無水)シトラコン酸、メサコン酸、(無水)イタコン酸、(無水)アコニット酸等が挙げられる。なお、これらのその他の単量体 (a 4) は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

10

【 0 0 1 7 】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル (a 1) の使用量は、良好な成形品の色相、繊維集束性、及び機械的強度の物性バランスの観点から、前記アクリル樹脂 (A) の原料である単量体成分中の質量比率で、20 ~ 80 質量%の範囲であるが、30 ~ 60 質量%の範囲がより好ましい。

【 0 0 1 8 】

前記(無水)マレイン酸 (a 2) の使用量は、繊維集束性に優れ、良好な成形品の色相、繊維集束性、及び機械的強度の物性バランスの観点から、前記アクリル樹脂 (A) の原料である単量体成分中の質量比率で、2 ~ 30 質量%の範囲であるが、3 ~ 25 質量%の範囲がより好ましい。

20

【 0 0 1 9 】

前記スチレン (a 3) の使用量は、繊維集束性に優れ、良好な成形品の色相、繊維集束性、及び機械的強度の物性バランスの観点から、前記アクリル樹脂 (A) の原料である単量体成分中の質量比率で、10 ~ 40 質量%の範囲であるが、15 ~ 30 質量%の範囲がより好ましい。

【 0 0 2 0 】

なお、必要に応じて用いるその他の単量体 (a 4) の使用量は、前記アクリル樹脂 (A) の原料である単量体成分の合計100質量%から上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステル (a 1) 、(無水)マレイン酸 (a 2) 、及びスチレン (a 3) の使用比率を除いた残部となる。

30

【 0 0 2 1 】

また、前記アクリル樹脂 (A) の重量平均分子量は、機械的強度に優れる成形品が得られることから、5000 ~ 150000 の範囲であるが、10000 ~ 50000 の範囲がより好ましい。ここで、重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー (以下、「GPC」と略記する。) 測定に基づきポリスチレン換算した値である。

【 0 0 2 2 】

また、前記アクリル樹脂 (A) の酸価は、良好な成形品の色相及び繊維集束性と機械的強度の物性バランスの観点から、20 ~ 600 の範囲が好ましく、35 ~ 500 の範囲がより好ましい。なお、本発明において、酸価とは、原料である単量体組成から計算により求めた酸価である。

40

【 0 0 2 3 】

前記アクリル樹脂 (A) は、例えば、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル (a 1) 、前記(無水)マレイン酸 (a 2) 、及び前記スチレン (a 3) 、必要に応じてその他の単量体 (a 4) を、有機溶剤及び/又は水中で、重合開始剤存在下、60 ~ 140 の温度でラジカル重合することによって製造することができる。

【 0 0 2 4 】

前記有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレンのような芳香族溶剤 ; シクロヘキサ

50

ノンのような脂環族溶剤；酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル溶剤；イソブタノール、ノルマルブタノール、イソプロピルアルコール、ソルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶剤などを使用することができる。これらの溶剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

【0025】

前記重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物；tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物などが挙げられる。これらの重合体開始剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。また、前記重合開始剤は、前記アクリル樹脂(A)の原料となる単量体の合計に対して、0.1~10質量%の範囲内で使用することが好ましい。

10

【0026】

本発明の水性樹脂組成物は、アクリル樹脂(A)、及び、水性媒体(B)を含有するものであるが、前記方法で得られたアクリル樹脂(A)が水性媒体(B)に溶解または分散したものであることが好ましい。

20

【0027】

前記水性媒体(B)としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、または、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみを使用することが特に好ましい。

30

【0028】

前記アクリル樹脂(A)を水性媒体(B)に溶解または分散する方法としては、前記アクリル樹脂(A)を前記水性媒体(B)中で重合する方法、前記アクリル樹脂(A)と前記水性媒体(B)とを混合する方法、前記アクリル樹脂(A)を中和したものと、前記水性媒体(B)とを混合する方法等が挙げられる。

【0029】

前記アクリル樹脂(A)を中和する場合は、塩基性化合物を使用することが好ましく、これらの塩基性化合物としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-アミノエタノール、2-ジメチルアミノエタノール等の有機アミン；アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性化合物；テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロオキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロオキシドの四級アンモニウムヒドロオキシドなどが挙げられる。これらの中でも有機アミンおよびアンモニア(アンモニア水でもよい。)を使用することが好ましい。なお、これらの塩基性化合物は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

40

【0030】

また、本発明の水性樹脂組成物は、必要に応じて、硬化触媒、潤滑剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤等の添加剤、pH調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、分散安定剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、耐熱性付与剤、無機充填剤、有機充填剤、可塑剤、補強剤、触媒、抗菌剤、防カビ剤、

50

防錆剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、顔料、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、整泡剤、消泡剤、防黴剤、防腐剤、防藻剤、顔料分散剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤等を併用することができる。

【0031】

本発明の水性樹脂組成物は、樹脂含浸性に優れるため繊維集束剤等のバインダー用途に好適に使用できる。

【0032】

本発明の繊維集束剤は、前記水性樹脂組成物を含有するものであるが、得られる成形品の機械的強度が向上することから、シランカップリング剤を含有することが好ましく、その中でも、
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、
 - アミノプロピルトリエトキシシランを含有することが特に好ましい。なお、これらのシランカップリング剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

10

【0033】

前記シランカップリング剤は、前記水性樹脂組成物の固形分100質量部に対して1～30質量部の範囲で使用することが好ましい。

【0034】

本発明の繊維集束剤を用いて処理可能な繊維材料としては、例えば、ガラス繊維や炭素繊維、シリコンカーバイド繊維、パルプ、麻、綿、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリウレタン、ポリイミド、あるいはケブラー、ノームックス等のアラミド等からなるポリアミド繊維等が挙げられる。これらの中でも、ガラス繊維や炭素繊維が、より高強度の成形品を得られることから好ましい。

20

【0035】

前記ガラス繊維や炭素繊維を、本発明の繊維集束剤を用いて集束化し、前記ガラス繊維束や炭素繊維束の表面に、皮膜を形成する方法としては、例えば、繊維集束剤をキスコーター法、ローラー法、浸漬法、スプレー法、刷毛などその他公知の方法で、繊維表面に繊維集束剤を均一に塗布する方法が挙げられる。前記繊維集束剤が溶媒として水性媒体や有機溶剤を含む場合には、前記塗布後に加熱ローラーや熱風、熱板等を用いて、加熱乾燥することが好ましい。

30

【0036】

前記繊維材料の表面に形成された皮膜の付着量は、集束化され表面処理の施された繊維束の全質量に対して0.1～15質量%の範囲が好ましく、1～10質量%の範囲がより好ましい。

【0037】

本発明の繊維集束剤で処理された繊維は、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等のマトリックス樹脂の補強材として用いられ、特にポリアミド系樹脂に好適に使用される。

【実施例】

【0038】

以下、本発明を実施例及び比較例によって、より具体的に説明する。なお、アクリル樹脂の重量平均分子量は、下記のGPC測定条件で測定したものである。

40

【0039】

[GPC測定条件]

測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSKgel G5000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSKgel G4000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSKgel G3000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSKgel G2000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

50

検出器：R I（示差屈折計）

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン（T H F）

流速：1.0 mL / 分

注入量：100 μL（試料濃度4 mg / mLのテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の単分散ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

【0040】

（単分散ポリスチレン）

東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	A - 500」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	A - 1000」	10
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	A - 2500」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	A - 5000」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 1」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 2」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 4」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 10」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 20」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 40」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 80」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 128」	20
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 288」	
東ソ-株式会社製「T S K g e l	標準ポリスチレン	F - 550」	

【0041】

（実施例1：水性樹脂組成物（1）の調製及び評価）

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにメチルイソブチルケトン（以下、「M I B K」と略記する。）55質量部を仕込み115 に昇温し、これに無水マレイン酸4質量部、スチレン28質量部、n-ブチルアクリレート68質量部、M I B K 25質量部、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1質量部の溶解混合物を3時間かけて滴下し、反応を行った。次いで、温度を50 に下げ、25%アンモニア水6質量部、イオン交換水500質量部を約15分かけて添加し、水溶化を行った。温度を50 に保ち、アスピレータでフラスコ内を減圧しながら、M I B Kを脱溶剤した。脱溶剤後、冷却し、イオン交換水を添加することにより、不揮発分25質量%の水性樹脂組成物（1）を得た。この水性樹脂組成物（1）の重量平均分子量は20000であった。

30

【0042】

〔外観（着色度）の評価〕

上記で得られた水性樹脂組成物（1）12質量部（樹脂固形分として3質量部）、アミノプロピルトリエトキシシラン0.5質量部、次亜リン酸カルシウム0.09質量部、及びイオン交換水87.41質量部を混合することにより、繊維集束剤（1）を調製した。この繊維集束剤（1）をA4版のPP基材四隅に枠を付けた基材へ流し、24時間室温乾燥後、150 で5分間さらに乾燥して、膜厚150 μmのフィルムを得た。さらに、このフィルムを200 で1時間加熱処理をした。加熱処理前後の試料の外観を分光測色計（コニカミノルタ株式会社製「C M - 3500d」）で測定し、E値を下記基準に従い評価した。E値が低いほど着色度が小さく好ましい。

40

：5未満

：5以上10未満

×：10以上

【0043】

（実施例2：水性樹脂組成物（2）の調製及び評価）

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにM I B K

50

55質量部を仕込み115 に昇温し、これに無水マレイン酸12質量部、スチレン24質量部、n-ブチルアクリレート64質量部、MIBK25質量部、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1質量部の溶解混合物を3時間かけて滴下し、反応を行った。次いで、温度を50 に下げ、25%アンモニア水17質量部、イオン交換水500質量部を約15分かけて添加し、水溶化を行った。温度を50 に保ち、アスピレータでフラスコ内を減圧しながら、MIBKを脱溶剤した。脱溶剤後、冷却し、イオン交換水を添加することにより、不揮発分25質量%の水性樹脂組成物(2)を得た。この水性樹脂組成物(1)の重量平均分子量は24000であった。

【0044】

(実施例3：水性樹脂組成物(3)の調製及び評価)

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにMIBK45質量部を仕込み115 に昇温し、これに無水マレイン酸20質量部、n-ブチルアクリレート60質量部、MIBK35質量部、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1質量部の溶解混合物を3時間かけて滴下し、反応を行った。次いで、温度を50 に下げ、25%アンモニア水28質量部、イオン交換水500質量部を約15分かけて添加し、水溶化を行った。温度を50 に保ち、アスピレータでフラスコ内を減圧しながら、MIBKを脱溶剤した。脱溶剤後、冷却し、イオン交換水を添加することにより、不揮発分25質量%の水性樹脂組成物(3)を得た。この水性樹脂組成物(3)の重量平均分子量は18000であった。

【0045】

実施例1の水性樹脂組成物(1)に代えて、水性樹脂組成物(3)を使用した以外は、実施例1と同様にして、外観(着色度)を評価した。

【0046】

(比較例1：水性樹脂組成物(R1)の調製及び評価)

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコに酢酸ブチル95質量部を仕込み120 に昇温し、これに無水マレイン酸98質量部、n-ブチルメタクリレート147質量部、酢酸ブチル75質量部、ジ-t-ブチルヒドロパーオキシド1.6質量部、t-ブチルパーオキシベンゾエート3質量部の溶解混合物を3時間かけて滴下し、反応を行った。次いで、温度を90 に下げ、25%アンモニア水137質量部、イオン交換水600質量部を約15分かけて添加し、水溶化を行った。温度を90 に保ち、アスピレータでフラスコ内を減圧しながら、酢酸ブチルを脱溶剤した。脱溶剤後、冷却し、イオン交換水を添加することにより、不揮発分23質量%の水性樹脂組成物(R1)を得た。この水性樹脂組成物(R1)の重量平均分子量は21000であった。

【0047】

実施例1の水性樹脂組成物(1)に代えて、水性樹脂組成物(R1)を使用した以外は、実施例1と同様にして、外観(着色度)を評価した。

【0048】

(比較例2：水性樹脂組成物(R2)の調製及び評価)

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにMIBK45質量部を仕込み115 に昇温し、これに無水マレイン酸20質量部、スチレン50質量部、n-ブチルアクリレート30質量部、MIBK35質量部、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1質量部の溶解混合物を3時間かけて滴下し、反応を行った。次いで、温度を50 に下げ、25%アンモニア水25質量部、イオン交換水500質量部を約15分かけて添加し、水溶化を行った。温度を50 に保ち、アスピレータでフラスコ内を減圧しながら、MIBKを脱溶剤した。脱溶剤後、冷却し、イオン交換水を添加することにより、不揮発分25質量%の水性樹脂組成物(R2)を得た。この水性樹脂組成物(R2)の重量平均分子量は25000であった。

【0049】

実施例1の水性樹脂組成物(1)に代えて、水性樹脂組成物(R2)を使用した以外は、

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様にして、外観（着色度）を評価した。

【 0 0 5 0 】

上記の実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 3 の単量体組成及び評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

表 1		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
繊維集束剤		(1)	(2)	(3)	(R1)	(R2)
単量体組成 (質量比)	n-ブチルアクリレート	68	64	60		30
	n-ブチルメタクリレート				60	
	無水マレイン酸	4	12	20	40	20
	スチレン	28	24	20		50
重量平均分子量		20000	24000	18000	21000	25000
外観(着色度)		○	○	○	×	×

10

20

【 0 0 5 2 】

本発明の水性樹脂組成物を含有する実施例 1 ~ 3 のものは、加熱時の着色度が小さく、外観に優れることが確認された。

【 0 0 5 3 】

一方、比較例 1 は、アクリル樹脂の原料である単量体成分中の無水マレイン酸の含有量が上限である 30 質量%を超え、スチレンを含有しない例であるが、加熱時の着色度が大きいことが確認された。

30

【 0 0 5 4 】

比較例 2 は、アクリル樹脂の原料である単量体成分中のスチレンの含有量が上限である 50 質量%を超える例であるが、加熱時の着色度が大きいことが確認された。