(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3598431号
(P3598431)
(45)発行日　平成16年12月8日(2004.12.8)　(24)登録日　平成16年9月24日(2004.9.24)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08L 29/04　C08L 29/04　C

請求項の数 2　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平9-23000
(22)出願日　平成9年2月5日(1997.2.5)
(65)公開番号　特開平10-219067
(43)公開日　平成10年8月18日(1998.8.18)
審査請求日　平成14年8月20日(2002.8.20)

(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　谷本　征司
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
(72)発明者　佐藤　寿昭
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　宮本　純

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】
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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とし、エポキシ基を有する単量体と酢酸ビニルからなる重合体の側鎖のエポキシ基に、アミノ基を有するメルカプタンを付加反応させ、さらに鹸化して得た分子内に一級または二級アミノ基を０．１～３０モル％有するポリビニルアルコールを分散剤とする水性エマルジョン。
【請求項２】
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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とする水性エマルジョンに、エポキシ基を有する単量体と酢酸ビニルからなる重合体の側鎖のエポキシ基に、アミノ基を有するメルカプタンを付加反応させ、さらに鹸化して得た分子内に一級または二級アミノ基を０．１～３０モル％有する変性ポリビニルアルコールを添加して得られる水性エマルジョン。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、水性エマルジョンに関し、さらに詳しくは、耐水接着力に優れ、木工用接着剤、合板用接着剤、塗料、繊維加工剤、紙加工剤などとして好適な水性エマルジョンに関する。
【０００２】

【従来の技術】
従来より、水性ポリマーエマルジョンは、木、紙、プラスチック等の接着剤、塗料、繊維加工剤、紙加工剤など多くの用途で広範に使用されている。しかし、近年、接着製品等の耐久性に対する要求が高まる中で、水性エマルジョンの耐水性の改良が強く望まれている。このような状況において、水性ポリマーエマルジョンに架橋性基を導入する試みが多くなされており、接着剤の耐久性も飛躍的に向上しつつある。
例えば、最近、アセトアセチル基を水性ポリマーエマルジョンに導入する方法が検討されており、耐水性の顕著な向上が報告されているが、アセトアセチル基自身が極めて反応性に富むが故にポットライフが悪く、しかも、第三成分を添加して組成物とする場合に厳しい制限がある。
また、以前より、カルボキシル基を水性エマルジョンに導入し、その水性エマルジョンにカルボキシル基と反応する多官能性架橋剤を添加する方法が数多く検討されている。しかし、この場合も、耐水性とポットライフのバランスをとることが難しい状況にある。
【０００３】
【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、皮膜の耐水性に優れ、しかもポットライフの良好な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。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
上記目的は、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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とし、エポキシ基を有する単量体と酢酸ビニルからなる重合体の側鎖のエポキシ基に、アミノ基を有するメルカプタンを付加反応させ、さらに鹸化して得た分子内に一級または二級アミノ基を０．１～３０モル％有するポリビニルアルコールを分散剤とする水性エマルジョンを提供することによって達成される。
【０００５】
【発明の実施の形態】
以下に本発明について詳細に説明する。
本発明の水性エマルジョンは、エチレン性不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とし、上記した分子内に一級または二級アミノ基を有する変性ポリビニルアルコールを分散剤とするもので、成分の分離、沈降、凝集などが生じず、安定な水性液の状態を保つことができる。
このような水性エマルジョンの代表例としては、
（ａ）分子内に一級または二級アミノ基を有する変性ポリビニルアルコールの存在下に水性媒体中で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不飽和単量体を乳化重合して得られる水性エマルジョン［以下これを「（ａ）」ということがある］；
（ｂ）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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とする水性エマルジョンに、分子内に一級または二級アミノ基を有する変性ポリビニルアルコールを添加して得られる水性エマルジョン［以下これを「（ｂ）」ということがある］；
を挙げることができる。
【０００６】
そこでまず（ａ）および（ｂ）に用いる、分子内に一級または二級アミノ基を有する変性ポリビニルアルコール（以下これを「アミノ基含有ＰＶＡ」と略称することがある）について具体的に説明する。
分子内に一級または二級アミノ基を含有するポリビニルアルコール系重合体は、アリルグルシジルエーテルなどのエポキシ基を有する単量体と酢酸ビニルからなる重合体の側鎖のエポキシ基に、アミノ基を有するメルカプタン（２－アミノチオフエノール、２－アミノエタンチオールなど）をＮａＯＨ等を触媒として付加反応させた後、鹸化する方法により

得られる。

【０００７】

本発明の分子内に一級または二級アミノ基を有する変性ポリビニルアルコールは、分子内に一級または二級アミノ基以外の官能基を有していても、また他の単量体を共重合成分として有していても本発明の効果を損なわない限り差し支えない。ここで他の単量体成分としては、エチレン、イソブチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、（無水）フマル酸、（無水）マレイン酸，イタコン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、メタクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸スルホプロピル、メタクリル酸スルホプロピル及びそれらのアルカリ塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル－（３－アクリルアミド－３－ジメチルプロピル）－アンモニウムクロリド、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、Ｎ－ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合することによって得られる末端に官能基を有するものでも良い。

【０００８】

本発明の分子内に一級または二級アミノ基を有する変性ポリビニルアルコールにおける一級アミノ基または二級アミノ基の含有量は、特に制限はなく各種の状況に応じて適宜選定すればよいが、通常は、該官能基を含有する単量体単位として０．１～３０モル％、このましくは０．５～２５モル％である。該官能基が０．１モル％未満では官能基を導入したことによる効果が十分に発現しない場合があり、一方、３０モル％をこえるとポリビニルアルコール本来の特性が十分に発現しなくなる恐れがある。

また、この官能基を有する変性ポリビニルアルコールの重合度は、使用目的により異なり、一義的に定めることはできないが、１００以上が好ましく特に２００～８０００がより好ましい。また、この変性ポリビニルアルコールの鹸化度についても特に制限はないが、５０モル％以上が好ましく特に８０～９９．９モル％がより好ましい。

【０００９】

次に（ａ）について具体的に説明する。

（ａ）は、一般にアミノ基含有ＰＶＡの存在下に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不飽和単量体を乳化重合して得られる水性エマルジョンからなっている。アミノ基含有ＰＶＡの存在下に乳化重合できる不飽和単量体としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル系不飽和単量体、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリルニトリル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル系不飽和単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン含有不飽和単量体、スチレン系単量体、エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系単量体などを挙げることができ、（ａ）はこれらの不飽和単量体の１種または２種以上をアミノ基含有ＰＶＡの存在下に乳化重合することによって得ることができる。

【００１０】

（ａ）においては、分散質である上述の不飽和単量体単位からなる（共）重合体と分散剤であるアミノ基含有ＰＶＡとの比率は各々の状況に応じて調節することができるが、通常はアミノ基含有ＰＶＡの量を、分散質１００重量部に対して０．５～３００重量部とすることが好ましく、１～２００重量部とすることがより好ましい。分散質１００重量部に対してアミノ基含有ＰＶＡの量が０．５重量部未満である場合には、ポリビニルアルコール保護コロイド系の特徴である機械的安定性に優れる実用的な高固形分濃度のエマルジョンが得られなくなる場合があり、一方アミノ基含有ＰＶＡの量があまり多すぎると、エマルジョンの放置安定性が低下するなどの問題を生ずる場合がある。アミノ基含有ＰＶＡを前

記した量にすると、保存安定性、機械的安定性に優れる（ａ）を得ることができる。
【００１１】
また、（ａ）は、目的を阻害しない範囲内の量で、アミノ基含有ＰＶＡと共に、従来公知の各種ＰＶＡや、水溶性セルロース誘導体等の水溶性高分子やアニオン性、カチオン性、ノニオン性あるいは両性の低分子界面活性剤を含有していてもよい。
そして、（ａ）では、水性液中における全重合体の合計濃度が約２０～７０重量％であることが、（ａ）の分散安定性、取り扱い性などの点から好ましく、３０～６０重量％であることがより好ましい。
【００１２】
（ａ）の製造方法は特に制限されないが、好ましくは、アミノ基含有ＰＶＡの存在下に、上記した不飽和単量体の１種または２種以上を用いて乳化重合を行うことにより製造される。乳化重合時の不飽和単量体とアミノ基含有ＰＶＡの使用割合は、重合により得られる（ａ）における分散質（不飽和単量体の重合により得られる重合体）とアミノ基含有ＰＶＡとの割合が上記した好ましい範囲になるようにして定めることが望ましい。
乳化重合は、通常の乳化重合反応におけるのと同様に、水系媒体中でアミノ基含有ＰＶＡの存在下に、上記した不飽和単量体の１種または２種以上を、ラジカル重合開始剤を使用して重合させることによって実施される。その際の重合開始剤としては、例えば過酸化水素水、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、ｔ－ブチルハイドロパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸塩（カリウム、ナトリウムあるいはアンモニウム塩）、過酢酸t-ブチル、安息香酸t-ブチル、水溶性アゾ系開始剤（Ｖ－５０等）などが単独で、あるいは前記した化合物と亜硫酸ナトリウム、トリエタノールアミン、ロンガリット、Ｌ- アスコルビン酸、酒石酸などの還元剤を併用して用いられる。
【００１３】
また、（ａ）を製造するための具体的な重合方法も特に制限されないが、例えば、〔1〕アミノ基含有ＰＶＡ、前述の不飽和単量体および水を一括して仕込んで重合する方法；〔2〕アミノ基含有ＰＶＡを含有する水中に不飽和単量体の一部を仕込んで重合を開始し、次いで残りの不飽和単量体を重合系に逐次添加して重合する方法；〔3〕アミノ基含有ＰＶＡ、不飽和単量体および水を予め混合しておき、この一部を仕込んで重合を開始し、残りを重合系に逐次添加して重合する方法；〔4〕アミノ基含有ＰＶＡを含有する水中に２種以上の単量体組成の異なる不飽和単量体を２段階以上に分けて重合系に逐次添加して多段階で共重合させる方法；などを挙げることができる。
【００１４】
本発明の（ａ）は、長期間放置しても安定であり、エマルジョン中に含まれる成分の沈降や凝集、凝固などが生じず、また、外部から多少の機械的作用（例えば撹拌や揺動など）が加えられてもその安定な分散状態が破壊されず、長期に亙って良好な接着性能を保つことができる。
【００１５】
次に、（ｂ）について具体的に説明する。
（ｂ）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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とする水性エマルジョンに、分子内に一級または二級アミノ基を有する変性ポリビニルアルコールを添加して得られる水性エマルジョンであり、一般に、予め製造されてい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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とする水性エマルジョンに、アミノ基含有ＰＶＡを直接そのまま混合するか、またはアミノ基含有ＰＶＡの水溶液を混合することによって得ることができる。
その場合の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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とする水性エマルジョンとしては、（ａ）の調製に用いいるのと同様の不飽和単量体、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル系不飽和単量体、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチ

ル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル等のアクリル系不飽和単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン含有不飽和単量体、スチレン系単量体、エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系単量体の１種または２種以上を、通常の乳化重合に用いられているのと同様、従来公知の各種ＰＶＡや、水溶性セルロース誘導体等の水溶性高分子やアニオン性、カチオン性、ノニオン性あるいは両性の低分子界面活性剤を用いて、上記したのと同様のラジカル重合開始剤の存在下に乳化重合したものを用いればよい。

【００１６】

また、本発明の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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とする水性エマルジョンには、上記の如きエチレン性不飽和単量体を水性媒体中で乳化重合して得られるもの以外に、種々の重合方法により得られた重合体を水性媒体に各種乳化分散安定剤を用いて機械的に後乳化したものや、種々の重合方法に得られる分子中に水溶性官能基（カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基等）を有する重合体を水性媒体中に自己乳化させたもの、例えば、ポリウレタンエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリエステル系エマルジョンなどを性能を損なわない範囲で混合してもよい。

本発明に用いられ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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とする水性エマルジョンは、上記の方法等で得られるものを単独で用いても良いが、必要があれば、二種以上を併用しても良い。

【００１７】

そして、（ｂ）では、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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とする水性エマルジョンとアミノ基含有ＰＶＡとの比率は各々の状況に応じて調節することができるが、（ａ）の場合と同様に、水性エマルジョン中の重合体１００重量部に対してアミノ基含有ＰＶＡの割合を好ましくは０．５～３００重量部、より好ましくは１～２００重量部としておくことによって、固形分濃度の高い、保存安定性および機械的安定性に優れるエマルジョン形態の（ｂ）を得ることができる。

【００１８】

また、（ｂ）は、目的を阻害しない範囲内の量で、アミノ基含有ＰＶＡと共に、アミノ基を持たないＰＶＡを含有していてもよい。

そして、（ｂ）においても、水性液中における全重合体の合計濃度が約２０～７０重量％であることが、（ｂ）の分散安定性、取り扱い性などの点から好ましい。

【００１９】

（ｂ）の製造方法は特に制限はないが、一般的には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不飽和単量体単位からなる重合体を分散質とする水性エマルジョンに、アミノ基含有ＰＶＡ水溶液を攪拌下混合することにより製造される。

このアミノ基含有ＰＶＡ水溶液の調製法は特に制限されず、通常、上記したアミノ基含有ＰＶＡを適当な温度、好ましくは５０～１００℃の温度で水に溶解させることによって調製することができる。

アミノ基含有ＰＶＡ水溶液におけるアミノ基含有ＰＶＡの濃度は（ｂ）中に含まれる他の成分の種類や濃度などに応じて調節し得るが、一般には５～２０重量％の濃度の水溶液にしておくことが、保存安定性、取り扱い性などの点から好ましい。

【００２０】

さらに、本発明では、（ｂ）には、（ａ）に対して、アミノ基含有ＰＶＡまたはその水溶液を更に追加添加したものも含まれる。

【００２１】

また、本発明の水性エマルジョンは、必要に応じて、その乾燥性、セット性、粘度、造膜性などを調製するために、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、でんぷん、変性でんぷん、酸化でんぷん、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尿素／ホルマリン樹脂、尿素／メラミン／ホリマリン樹脂、フェノール／ホリマリン樹脂などの熱硬化性樹脂、さらに、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、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含有するものでも良い。

本発明の水性エマルジョンは、耐水性が高いという特徴を生かして、木工用接着剤、紙加工用接着剤、塗料、繊維処理剤等の各種用途において用いられる。

【００２２】

【実施例】

以下、実施例と比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。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、得られたエマルジョンの皮膜耐水性、耐水接着力および粘度安定性を下記の要領で評価した。

【００２３】

（エマルジョンの評価）

（１）皮膜の耐水性

得られた水性エマルジョンを２０℃、６５％ＲＨ下で、ＰＥＴ上に流延し、７日間乾燥させて５００μｍの乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径２．５ｃｍに打ち抜き、それを試料として２０℃水に２４時間浸漬した場合の、皮膜の吸水率、溶出率を求めた。

（２）耐水接着力

得られた水性エマルジョンをツガ材（柾目）に１５０ｇ／ｍ^{2}塗布し、はりあわせて７ｋｇ／ｍ^{2}の荷重で１６時間圧締した。その後、解圧し、２０℃、６５％ＲＨ下で５日間養生した後、６０℃の温水に３時間浸漬し、ぬれたままの状態で圧縮せん断強度を測定した。

（３）粘度安定性（ポットライフ）

エマルジョンを５℃および５０℃に放置した場合の３０日後の粘度変化を観察した。

【００２４】

合成例１［アミノ基含有ＰＶＡの合成〔1〕］

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた反応器に、酢酸ビニルモノマー４０５部、アリルグリシジルエーテル１１部およびメタノール３０部を仕込み、窒素ガスを１５分バブリングして脱気した。別途、メタノール１５部に２，２－アゾビスイソブチロニトリル４．５部を溶解した開始剤溶液を調製し、窒素ガスのバブリングにより窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が６０℃となったところで、別途調製した開始剤溶液を添加し重合を開始した。６０℃で４時間重合し冷却して重合を停止した。この時の固形分濃度は５４．８％であった。続いて３０℃、減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度４４．５％）を得た。この共重合体は、アリルグリシジルエーテル単位（エポキシ基）を２．１モル％含有する粘度平均分子量が８０×１０^{3}のポリ酢酸ビニル共重合体であった。

次に、撹拌機、還流冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた反応器に、上記で得られたエポキシ基を有するポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度４４．５％）１００部を計り取り１５分窒素ガスをバブリングした後、２－アミノチオフェノール８．０部と水酸化ナトリウム０．０３部をメタノール４８部に溶解したものを仕込んだ。撹拌しながら５０℃で２時間反応させた後、４０℃に冷却してから１０％濃度の水酸化ナトリウムのメタノール溶液を４０部添加し鹸化を行った。４０℃で５時間放置した後粉砕し、酢酸８部

を加えて中和し、メタノールで４８時間ソックスレー抽出を行った後、６０℃で２０時間以上乾燥して、変性ポリビニルアルコールを得た。該変性ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１）は、２．１モル％のアニリン基が導入されており、ビニルアルコール含量は９７．０モル％、重合度１０００であった。

【００２５】

実施例１

合成例１の一級アミノ基含有ＰＶＡ（重合度１０００、けん化度９７．０％、一級アミノ基含有量２．１モル％、ＰＶＡ－１）５部に水１００部を加え、９５℃でＰＶＡを加熱溶解した。該ＰＶＡ水溶液を耐圧オートクレーブに仕込み、酢酸ビニル１００部を添加して、窒素置換後、エチレンを４０ｋｇ／ｃｍ2 まで圧入した。次いで、内温を６０℃に上げ、Ｖ－５０（和光純薬製水溶性アゾ系重合開始剤）の１％水溶液を逐次添加して共重合を行った。共重合は3時間で完了し、固形分濃度５３．０％、粘度１１２０ｍＰａ・ｓの安定な酢酸ビニル- エチレン共重合体エマルジョン（Ｅｍ－１）を得た。これを用いて、上記の（１）皮膜の耐水性（２）耐水接着力（３）粘度安定性の試験を行った。結果を表１に示す。

【００２６】

実施例２

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１００部、合成例１の一級アミノ基含有ＰＶＡ（重合度１０００、けん化度９７．０％、一級アミノ基含有量２．１モル％、ＰＶＡ－１）５部を仕込み９５℃で完全に溶解した。次に、このＰＶＡ水溶液を冷却、窒素置換後、１４０ｒｐｍで撹拌しながら酢酸ビニル１０部を仕込み、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９０部を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４８．５％のポリ酢酸ビニルエマルジョン（Ｅｍ－２）が得られた。このエマルジョンの１００重量部に対してジブチルフタレート５部を添加混合した。これを用いて、実施例１と同様の試験を行った。結果を合わせて表１に示す。

【００２７】

比較例１

エチレン－酢酸ビニル共重合体エマルジョン（クラレ製ＯＭ－４２００、固形分濃度５５％、Ｅｍ－３）を用いて、実施例１と同様の試験を行った。結果を合わせて表１に示す。

【００２８】

比較例２

合成例１のアミノ基含有ＰＶＡ（ＰＶＡ－１）にかえて、無変性ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－３）を用いる以外は実施例２と同様にポリ酢酸ビニルエマルジョン（Ｅｍ－４）を調製し、実施例１と同様の試験を行った。結果を合わせて表１に示す。

【００２９】

実施例３

エチレン－酢酸ビニル共重合体エマルジョン（クラレ製ＯＭ－４２００、固形分濃度５５％、Ｅｍ－３）１００部に対して、合成例１のＰＶＡ－１の１５％水溶液１０部を添加して水性エマルジョンを調製した。この水性エマルジョンを用いて、実施例１と同様の試験を行った。結果を合わせて表１に示す。

【００３０】

実施例４

エチレン－酢酸ビニル共重合体エマルジョン（クラレ製ＯＭ－４２００、固形分濃度５５％、Ｅｍ－３）１００部に対して、合成例１のＰＶＡ－１の１５％水溶液１部を添加して水性エマルジョンを調製した。この水性エマルジョンを用いて、実施例１と同様の試験を行った。結果を合わせて表１に示す。

【００３１】

実施例５

エチレン－酢酸ビニル共重合体エマルジョン（クラレ製ＯＭ－４２００、固形分濃度５５％、Ｅｍ－３）１００部に対して、合成例１のＰＶＡ－１の１５％水溶液２００部を添加して水性エマルジョンを調製した。この水性エマルジョンを用いて、実施例１と同様の試験を行った。結果を合わせて表１に示す。

【００３２】

実施例６

比較例２のポリ酢酸ビニルエマルジョン（Ｅｍ－４）１００部に対して、合成例１のＰＶＡ－１の１５％水溶液１０部を添加して水性エマルジョンを調製した。この水性エマルジョンを用いて、実施例１と同様の試験を行った。結果を合わせて表１に示す。

【００３３】

実施例７

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１００部、非イオン性界面活性剤（ノニポール２００、三洋化成製）３部、アニオン界面活性剤（サンデットＢＬ、三洋化成製）０．５部を仕込み溶解した。次に、窒素置換後、１４０ｒｐｍで撹拌しながらアクリル酸ｎ－ブチル１．３部とメタクリル酸メチル１．３部を仕込み、７０℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム５％水溶液２．５部を添加し重合を開始した。重合開始１５分後からアクリル酸ｎ－ブチル５０部とメタクリル酸メチル５０部を混合したものを２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４６．５％のポリ（アクリル酸ｎ－ブチル／メタクリル酸メチル）エマルジョン（Ｅｍ－５）が得られた。このエマルジョン１００重量部に対して合成例１のＰＶＡ－１の１５％水溶液１０部を添加して水性エマルジョンを調製した。この水性エマルジョンを用いて、実施例１と同様の試験を行った。結果を合わせて表１に示す。

【００３４】

比較例３

実施例３のエチレン－酢酸ビニル共重合体エマルジョン（クラレ製ＯＭ－４２００、固形分濃度５５％、Ｅｍ－３）１００部に対して、無変性ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－３）の１５％水溶液１０部を添加して水性エマルジョンを調製した。この水性エマルジョンを用いて、実施例１と同様の試験を行った。結果を合わせて表１に示す。

【００３５】

【表１】

	皮膜の耐水性		耐水接着力	Ｅｍの粘度安定性	
	吸水率(%)	溶出率(%)	(kg/cm²)	５℃	５０℃
実施例１	２５．０	１．５	４５	変化なし	変化なし
実施例２	２７．０	１．８	４０	変化なし	変化なし
比較例１	３５．０	３．４	１０	変化なし	変化なし
比較例２	４１．０	４．２	１０	増粘	変化なし
実施例３	２８．０	２．３	４０	変化なし	変化なし
実施例４	２６．０	１．７	３０	変化なし	変化なし
実施例５	３３．０	３．８	３５	変化なし	変化なし
実施例６	２８．５	１．９	３５	変化なし	変化なし
実施例７	２３．０	１．４	４０	変化なし	変化なし
比較例３	４５．０	４．９	５	増粘ぎみ	変化なし

【００３６】

【発明の効果】

本発明の水性エマルジョンは、放置粘度安定性（ポットライフ）に優れる上、皮膜の耐水性および耐水接着力に優れており、木工用接着剤、合板用接着剤、紙加工剤、塗料、繊維加工剤などに幅広く好適に用いられる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－００９４４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２６４１８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３３１３３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２５７４８９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２１１３６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１００３２０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０３６４４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 29/00- 29/04
C09D129/00-129/04
C09J129/00-129/04
C08F216/00-216/08