(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3839557号
(P3839557)
(45)発行日　平成18年11月1日(2006.11.1)　(24)登録日　平成18年8月11日(2006.8.11)

(51)Int.Cl.　F I
C09J 129/04 (2006.01)　C09J 129/04
C09J 103/02 (2006.01)　C09J 103/02
C09J 105/00 (2006.01)　C09J 105/00

請求項の数 1　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平9-173864
(22)出願日　平成9年6月30日(1997.6.30)
(65)公開番号　特開平11-21530
(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26日(2003.3.26)

(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　山本　英一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接着剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
エチレン単位を１～２０モル％含有する変性ポリビニルアルコール（Ａ）、澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）からなる接着剤であって、糖類（Ｃ）が単糖類、二糖類およびオリゴ糖類から選ばれる少なくとも一種であり、成分（Ａ）１００重量部に対する成分（Ｂ）の配合量が１～１００００重量部であり、成分（Ａ）１００重量部に対する成分（Ｃ）の配合量が０．１～１０００重量部である接着剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、接着剤に関する。さらに詳しくは耐水性などに優れた接着剤に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、ポリビニルアルコール（以下ＰＶＡと略す場合がある）は繊維素に対する接着力が極めて強く、広く紙加工品の接着剤として利用されている。その中で、一般紙用接着剤としては各種紙袋、紙箱の貼り合わせ、クラフトバンド、合紙、段ボール、紙管、製本、事務用のり等の各種接着用途があり、古くからこれら用途に使用されてきた澱粉や膠などの天然糊剤の欠点（品質変動、腐敗、耐水接着力が低い等）を改良できる点が認められ普及してきた。
しかしながら、接着製品の要求が高まる中で、ＰＶＡ系の糊でも性能が満足されないケー

スが出てきている。特に、耐水接着力は、ＰＶＡの鹸化度を上げ、完全鹸化タイプにすれば満足されるが、逆に水溶液の低温安定性が悪くなるという問題があり限られた用途にしか使用できなかったのが実状である。
これに対し、炭素数４以下のα－オレフィン単位を有するＰＶＡを用いた接着剤は、非常に高い耐水性と低温粘度安定性を有しており上記問題点の多くを解決できるＰＶＡとして注目されている。
また、ＰＶＡ系接着剤は、コスト、流動性の問題等から、澱粉を添加して使用される場合が比較的多く、その場合にはＰＶＡと澱粉との相溶性が悪いために、十分にＰＶＡの持つ高い接着力、耐水接着力等が発現されないという問題があった。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、接着力及び耐水接着力が高く、保存安定性に優れる接着剤を提供することにあり、さらに詳しくはこれら性能を備えたＰＶＡおよび澱粉系接着剤を提供することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、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）および澱粉（Ｂ）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重量部である接着剤、さらに上記組成物に成分（Ａ）１００重量部に対し、糖類（Ｃ）を０．１～１０００重量部配合した接着剤を見出し、本発明を完成させるに至った。

【０００５】

【発明の実施の形態】
本発明に使用する変性ＰＶＡ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、得られる接着剤の耐水接着性の点でエチレンが好ましい。
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、塗工紙の耐水性が低下する。α－オレフィン単位の含有量が２０モル％より大の場合には、変性ＰＶＡの熱水への溶解性が低下したり、保存安定性が低下する。

【０００６】

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、接着力が低下する。重合度が８０００より大の場合には、接着剤の粘度が高くなりすぎる。

【０００７】

変性ＰＶＡのけん化度は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、変性ＰＶＡの熱水への溶解性が低下したり、耐水接着力が低下する。けん化度が９９．９９モル％より大の場合には、接着剤の保存安定性が低下する。

【０００８】

本発明における変性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。

本発明における変性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単位としては、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または無水イタコン酸等に由来するカルボキシル基を有する単量体単位；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単位；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単位が挙げられる。これらの単量体単位の中でも、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単位が好ましい。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。

【０００９】

本発明における変性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に由来する単量体単位が挙げられる。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。

【００１０】

本発明の接着剤における澱粉（Ｂ）の配合割合は、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。澱粉の配合割合が１重量部未満の場合には、ＰＶＡ系重合体の物性と変わらず澱粉の効果がでない。澱粉含有量が１００００重量部を越える場合には、澱粉の接着物性が発現するため接着力が低下する。

【００１１】

本発明の接着剤における糖類（Ｃ）としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類および多糖類が挙げられるが、単糖類、二糖類、オリゴ糖類が好ましい。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。多糖類としては、プルラン、ペクチン、寒天、コンニャクマンナン、ポリデキストロース、キサンタンガムなどが挙げられる。これらの糖類は、水溶性または水分散性であることが好ましい。

本発明における糖類（Ｃ）の配合割合は、変性ＰＶＡ（Ａ）１００重量部に対して０．１～１０００重量部であり、０．２～２００重量部がより好ましく、０．３～１００重量部がさらに好ましく、０．４～７０重量部が特に好ましい。糖類含有量が０．１重量部未満の場合には、ＰＶＡ／澱粉の相溶性がまだ満足できるレベルには至らず接着力等に悪影響を及ぼす場合がある。糖類含有量が１０００重量部を越える場合には、糖類の物性が主体となるために接着力、耐水接着力が低下する。

【００１２】

ＰＶＡ系重合体（Ａ）と澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）との配合割合は、上述の使用量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０．１～１００００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０．１～１００００重量部が適当で、１～１０００重量部が好ましい。

【００１３】

ＰＶＡ系重合体（Ａ）および澱粉（Ｂ）との配合物からなる本発明の接着剤は次のような特長を有する。

本発明の接着剤水溶液は、通常のＰＶＡ系重合体（Ａ）と澱粉（Ｂ）との混合物の接着剤水溶液と比較して、水溶液の透明性が高く、放置安定性も良好で相分離しにくくかつ粘度の経時変化が小さく取り扱いが容易な上、皮膜の強度が高い。これは本発明の炭素数４以下のα－オレフィン変性ＰＶＡが澱粉との相溶性が良いためと思われる。α－オレフィン変性ＰＶＡ（Ａ）と澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）との混合物からなる接着剤水溶液は、前述のα－オレフィン変性ＰＶＡと澱粉との混合物からなる接着剤水溶液と比較して、水溶液の透明性がさらに高く、放置安定性も良好で相分離しにくくかつ粘度の経時変化が小さく取り扱いがさらに容易である上、皮膜強度がさらに高い。これは糖類（Ｃ）が、α－オレフィン変性ＰＶＡ（Ａ）および澱粉（Ｂ）との相溶性が良いため、糖類（Ｃ）がＰＶＡ系重合体（Ａ）と澱粉（Ｂ）との相溶化剤的な役割を演じるものと想定され、澱粉（Ｂ）が水溶液中であまり凝集しないで均一に分散しているためと思われる。さらに本発明のα－オレフィン変性ＰＶＡにアニオン基を同時に合わせ持つ変性ＰＶＡは上記の効果がさらに大きい。

【００１４】

本発明の接着剤は、炭素数４以下のα－オレフィン変性ＰＶＡ（Ａ）と澱粉（Ｂ）の混合水溶液を調製することにより得られる。混合水溶液の調製は、両者を粉体で混合してから水を加えまたは水中に投入して糊化する方法、（Ａ）と（Ｂ）とをそれぞれ別個に溶解してから混合する方法など任意の方法が採用される。ＰＶＡ系重合体（Ａ）と澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）とを混合する場合には、３者を粉体で混合してから水を加えまたは水中に投入して水溶液化する方法、（Ａ）と（Ｂ）を粉体で混合してから水を加えまたは水中に投入して水溶液化してから（Ｃ）を粉体のまま該水溶液に投入後溶解する方法、２者を粉体で混合してから水を加えまたは水中に投入して水溶液化してから残り１者の水溶液を混合する方法、３者をそれぞれ別個に水溶液化してから混合する方法など任意の方法が採用される。

【００１５】

本発明の接着剤には、必要に応じてグリオキザール、尿素樹脂、メラミン樹脂、多価金属塩、水溶性ポリアミド樹脂等の耐水化剤；グリコール類、グリセリン等の可塑剤、アンモ

ニア、カセイソーダ、炭酸ソーダ、リン酸等のｐＨ調節剤；消泡剤、離型剤、界面活性剤等の各種の添加剤を添加することもできる。
さらに、本発明の接着剤には、無変性ＰＶＡ、カルボキシル変性ＰＶＡ、スルホン酸基変性ＰＶＡ、アクリルアミド変性ＰＶＡ、カチオン基変性ＰＶＡ、長鎖アルキル基変性ＰＶＡなどの各種の変性ＰＶＡ；カゼイン、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子；スチレンーブタジエンラテックス、ポリアクリル酸エステルエマルジョン、酢酸ビニルーエチレン共重合エマルジョン、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合エマルジョンなどの合成樹脂エマルジョンを、本発明の効果を阻害しない範囲内で併用することもできる。

【００１６】

本発明の接着剤の塗布量は特に制限はないが、通常固形分換算で０．１～３００ｇ／m^2程度である。
本発明の接着剤が対象とする接着用途としては特に制限はないが、各種紙袋や紙箱の貼り合わせ、クラフトバンド、合紙、段ボール、紙管、製本、事務用糊などの用途が挙げられる。
本発明の接着剤を被着材に塗布する場合には、各種の方法が選択でき特に制限を受けないが、手塗りや、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーターなどによる機械塗布が一般的に行われる。
本発明の接着剤は、被着材に塗布され貼り合わされた後、一般には、圧締、乾燥などにより接着が完了される。このときに、加熱されても差し支えない。

【００１７】

本発明の接着剤は、各種添加剤が添加される場合がある。その場合、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、防腐剤，防錆剤、分散剤などの各種添加剤が適宜添加される。

【００１８】

【実施例】

以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、「部」および「％」は重量基準を意味する。

【００１９】

《接着剤の評価方法》
接着剤は、以下の方法で評価した。
＜放置安定性＞
接着剤を５℃で２４時間放置した場合の状態を観察した。
＜接着剤の透明性＞
接着剤を２０℃で２４時間放置した場合の状態を観察した。

【００２０】

《接着物性》
塗工紙の物性は、以下の方法で評価した。
＜ツガ材接着力＞
ツガ材の片面に接着剤を塗布（塗布量１００ｇ／m^2）し、貼り合わせた後、２０℃６５％ＲＨ下で７ｋｇ／cm^2の圧力で１６時間圧締して接着した。その後３日間、２０℃６５％ＲＨ下で養生を行ったサンプルについて圧縮せん断接着力を測定した。
＜クラフト紙耐水接着力＞
クラフト紙の片面に接着剤を塗布（塗布量５０ｇ／m^2）し、貼り合わせた後、ゴムハンドローラーで軽く圧締し、２０℃６５％ＲＨ下で１日乾燥させた。その後、２０℃の水中に３日間浸漬した場合の状態を観察した。
使用したＰＶＡ系重合体の詳細を表１に示す。

【００２１】

【表１】

略号	PVA				
	変性剤	モル%	重合度	けん化度(モル%)	コモノマー
P－1	エチレン	5	1750	98．9	なし
P－2	エチレン	10	1750	96．4	無水マレイン酸、 3モル%
P－3	エチレン	7	1750	98．0	ビニルトリメトキシシラン、0.25モル%
P－4	エチレン	12	500	99．3	＊ 0.20モル%
P－5	エチレン	8	1750	97．9	イタコン酸、 0.20モル%
P－6	なし	0	1750	98．5	なし
P－7	エチレン	21	500	97．3	なし
P－8	なし	0	1750	98．9	無水マレイン酸、 3モル%

＊ 2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸ソーダ

【0022】

実施例1

エチレンを5モル%含有する変性PVA（P－1）と酸化澱粉MS－3800（日本食品化工（株）製）およびトレハロース（（株）林原製：トレハオース）との混合物を、95℃の熱水中で2時間加熱溶解して、固形分濃度10%の接着剤を調製した。これを用いて上記試験を実施した。その結果を表2に示す。

【0023】

実施例2～4

実施例1において用いた変性PVAに代えて、表1に示す変性PVAおよび表2に示す糖類を用いたこと以外は、実施例1と同様にして接着剤を調製し、評価した。その結果を表2に示す。

【0024】

比較例1～3

比較例1～2として、実施例1～2において用いた変性PVAを単独で用いたこと以外は、実施例1と同様にして接着剤を製造し試験した。比較例3として、酸化澱粉MS－3800を単独で用いたこと以外は、実施例1と同様にして接着剤を製造し試験した。それらの結果を表2に示す。

【0025】

比較例4～6

実施例1において用いた変性PVAに代えて、表1に示す無変性PVAまたは変性PVAを用いたこと以外は、実施例1と同様にして接着剤を製造し試験した。それらの結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

	接着剤			試験結果		
	組成（%）			5℃放置安定性	ツガ材接着力 (kg/cm²)	ｸﾗﾌﾄ紙耐水接着力
	PVA系重合体	酸化澱粉	糖類			
実施例1	P-1 90	10	0	増粘わずか	80	剥離なし（材破）
	50	50	0	〃	75	〃
	20	80	0	〃	75	〃
	17	67	ﾄﾚﾊﾛｰｽ 16	〃	78	〃
実施例2	P-2 90	10	0	〃	87	〃
	50	50	0	〃	85	〃
	20	80	0	〃	85	〃
	17	67	ｸﾞﾙｺｰｽ 16	〃	83	〃
実施例3	P-3 45	50	1) 5	〃	80	〃
実施例4	P-4 20	50	ﾗｸﾄｰｽ 30	〃	77	〃
比較例1	P-1 100	0	0	〃	70	〃
比較例2	P-2 100	0	0	〃	65	自然剥離
比較例3	0	100	0	増粘なし	2	〃
比較例4	P-6 90	10	0	増粘激しくｹﾞﾙ化	50	〃
	50	50	0	〃	20	〃
	20	80	0	〃	3	〃
	17	67	ﾄﾚﾊﾛｰｽ 16	〃	12	〃
比較例5	P-7 45	50	1) 5	増粘激しい	10	〃
比較例6	P-8 90	10	0	増粘あり	40	〃
	50	50	0	〃	14	〃
	20	80	0	〃	2	〃
	17	67	ｸﾞﾙｺｰｽ 16	〃	9	〃

1） β－シクロデキストリン

【００２７】

接着剤の透明性は、実施例１～４および比較例１～２については透明であり、比較例４～６については濁りが見られた。

【００２８】

【発明の効果】

上記の実施例から明らかなように、本発明の接着剤は、保存安定性に優れる上、接着力、耐水接着力が顕著に発現する。よって、本発明の接着剤は、紙用接着剤、木工用接着剤、各種プラスチック用接着剤などの接着用途に好適に使用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５６－０１４５４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０７３７７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０８１６６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１０３６５２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０９４３４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０５９８９１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０４５６７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09J 1/00 - 201/10