(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/113565 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 129/04 (2006.01) *C09J 11/04* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052783

(22) 国際出願日: 2010 年 2 月 23 日(23.02.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-085054 2009 年 3 月 31 日(31.03.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 仲前 昌人(NAKAMAE, Masato) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 新居 真輔(NII, Shinsuke) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 真木 秀樹(MAKI, Hideki) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 中務 茂樹(NAKATSUKASA, Shigeki); 〒7000975 岡山県岡山市北区今４丁目９番１号 グロース第２ビル Okayama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

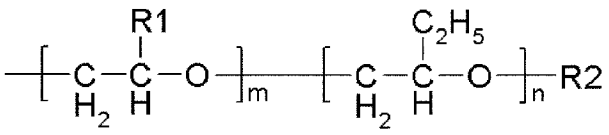
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: AQUEOUS ADHESIVE

(54) 発明の名称 : 水性接着剤



（Ｉ）

(57) **Abstract**: Disclosed is an aqueous adhesive containing, in an aqueous phase, a polyoxyalkylene-modified vinyl alcohol-based polymer, which is a vinyl alcohol-based polymer containing a polyoxyalkylene group represented by general formula (I) in a side chain, and in which the viscosity average polymerization degree of the vinyl alcohol-based polymer is from 200 to 3000, the saponification degree thereof is from 80 to 99.99 mol%, and the amount of modification with the polyoxyalkylene group is from 0.1 to 10 mol%. In formula (I), R1 represents a hydrogen atom or a methyl group; R2 represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms; and m and n each represent the number of repeating oxyalkylene units and satisfy the requirements represented by formulae: $1 \leq m \leq 10$ and $3 \leq n \leq 20$, respectively.

(57) 要約: 下記一般式（Ｉ）で示されるポリオキシアルキレン基を側鎖に含有するビニルアルコール系重合体であり、ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度が２００～３０００であり、けん化度が８０～９９．９９モル％であり、ポリオキシアルキレン基変性量が０．１～１０モル％であるポリオキシアルキレン変性ビニルアルコール系重合体を水相に含有する水性接着剤とする。式中、Ｒ１は水素原子またはメチル基、Ｒ２は水素原子または炭素数１～８のアルキル基を表す。ｍとｎはそれぞれのオキシアルキレンユニットの繰り返し単位数を表し、１≦ｍ≦１０、３≦ｎ≦２０である。

WO 2010/113565 A1

明　細　書

発明の名称 ： 水性接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、特定の官能基を有するビニルアルコール系重合体を水相に含有する水性接着剤に関する。

背景技術

[0002] 従来、水性接着剤は澱粉、カゼイン、ゼラチン、グアーガム、アラビアガム、アルギン酸ソーダ類などの天然糊剤；ＣＭＣ、酸化澱粉、メチルセルロースなどの加工天然糊剤；アクリルエマルジョン、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、エチレン－酢酸ビニル共重合体エマルジョンなどの合成樹脂系エマルジョン；ＳＢＲラテックスなどのゴムラテックス；ビニルアルコール系重合体（以下「ＰＶＡ」と略記することがある）を主成分としたものが単独またはこれらを組み合わせて広く用いられている。

[0003] しかし、天然糊剤やその加工糊剤には接着力不足や接着剤溶液の粘度安定性に欠けることや腐敗するなどの問題があるうえに、品質の一定したものを長期間継続的に得ることが難しいなどの欠点がある。一方、エマルジョンやラテックスは接着力には優れているものの、機械安定性に欠ける、表面の皮張りが激しいなどの問題点を抱えているものが多い。

[0004] 一方、ＰＶＡ系の水性接着剤はコスト的に安価で優れた接着性を有しており、板紙の接着、段ボールの接着、紙管の接着、襖や壁紙の接着に使用されたり、各種エマルジョンと混合したものは木工用、繊維加工用、紙用の接着などに使用されている。このようにＰＶＡ系の水性接着剤は広く使用されており、バランスの取れた接着剤として賞用されてきた。しかしながらＰＶＡ系の水性接着剤においても、近年は特にコストダウンや生産性の向上を目指した水性接着剤の高速塗工化が進み、また、ハンドリング性（塗布量の安定化、粘度安定性、沈降安定性など）の向上による作業効率の改善を目指した水性接着剤の要求も増えているのが現状である。

[0005] これらの要求に対する改善策として、例えば特開昭６２－１９５０７０号（特許文献１）で提案されているＰＶＡ、クレーおよび水溶性ホウ素化合物を主成分とする接着剤がある。この種の接着剤は、高速接着性、初期接着性が改善でき、これまで段ボールの製造などで工業的に広く使用されてきた。しかし、環境への影響が懸念されるホウ酸の使用は近年制限される流れにあり、その代替品が強く求められている。また、同様に、ＰＶＡの架橋剤となるような化合物（例えば、尿素－ホルマリン系樹脂等）を使用し、初期接着性を改善する試みが多数なされているが、実質的に架橋剤として使用する化合物の安全性に問題があるケースが多く、また、組成物の粘度安定性にも問題がある場合が多かったのが現状である。

[0006] 特開平０４－２３９０８５号（特許文献２）では、特定の金属塩を含有する接着剤が提案されているが、高速塗工性や初期接着力は改善されるものの、溶液の安定性に問題があり、工業的に十分満足するものではなかった。さらに、特開平１１－０２１５３０号（特許文献３）には、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）からなる接着剤が提案されており、接着力、耐水接着力および保存安定性が改良されているが、高速塗工性や耐熱性、耐クリープ性という観点で不十分な場合があった。また、特開２００１－１６４２１９号（特許文献４）には、分子中に１，２－グリコール結合を１．８～３．５モル%含有し、かつけん化度が９０モル%以上のビニルアルコール系重合体（ａ）および無機充填剤（ｂ）を必須成分とする接着剤が提案されており、粘度安定性、高速塗工性および初期接着力は改良されてはいるものの、無機充填剤の長期保存における沈降などの問題があった。

[0007] 特開昭５９－１５５４０８号（特許文献５）には、オキシアルキレン基を含有する不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することを特徴とする変性ＰＶＡの製造方法が開示されている。該変性ＰＶＡの製造に用いる不飽和単量体中のオキシアルキレン基としては、、繰り返し単位数が１～５０程度のポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチ

レン基等が例示されている。また、該変性ＰＶＡの用途として多数例示されているものなかに、接着剤が記載されている。

[0008] また、上記の水性接着剤は、各種の被着体に対する接着性改善や固形分濃度増加よる初期接着性向上の目的で各種の水性エマルジョンと混合使用されるケースがあるが、その場合でも上記の問題点は十分に解決されるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭６２－１９５０７０号公報

特許文献2：特開平０４－２３９０８５号公報

特許文献3：特開平１１－０２１５３０号公報

特許文献4：特開２００１－１６４２１９号公報

特許文献5：特開昭５９－１５５４０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

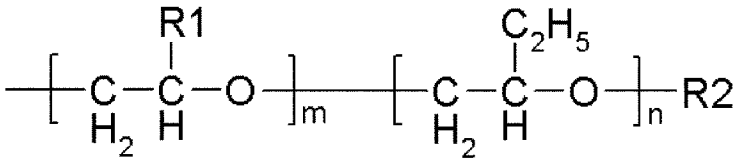
[0010] 本発明は、上記従来の技術における問題点を解消し、水性接着剤として使用する場合に重要な性能の一つである初期接着性が高く、高速生産が可能で、しかも保存安定性（粘度安定性、沈降安定性）に優れる水性接着剤を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、“高い安全性”と“環境にやさしい”という水性接着剤の特徴を損なうことなく、初期接着性が高く高速生産が可能であり、しかも保存安定性（粘度安定性、沈降安定性）に優れた水性接着剤を工業的な規模で得ることについて鋭意検討した結果、下記一般式（Ｉ）で示されるポリオキシアルキレン（以下、ＰＯＡと略すことがある）基を側鎖に含有するビニルアルコール系重合体であり、ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度が２００～３０００であり、けん化度が８０～９９．９９モル%であり、ＰＯ

Ａ基変性量が０．１～１０モル%であるポリオキシアルキレン変性ビニルアルコール系重合体（以下、ＰＯＡ変性ＰＶＡと略すことがある）を水相に含有する水性接着剤が、目的の水性接着剤として適していることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] [化1]

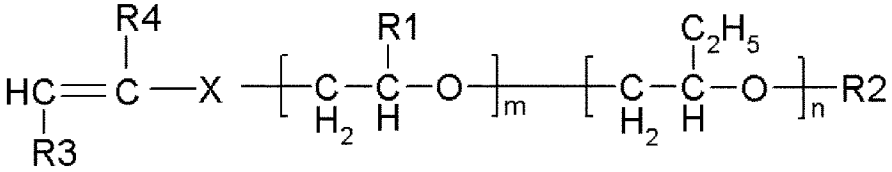


（Ｉ）

[0013] 式中、Ｒ１は水素原子またはメチル基、Ｒ２は水素原子または炭素数１～８のアルキル基を表す。ｍとｎはそれぞれのオキシアルキレンユニットの繰り返し単位数を表し、１≦ｍ≦１０、３≦ｎ≦２０である。ここで、繰り返し単位数ｍで表されるユニットをユニット１と呼び、繰り返し単位数ｎで表されるユニットをユニット２と呼ぶことにする。ユニット１とユニット２の配置は、ランダム状、ブロック状のどちらの形態になっても良い。

[0014] 前記ポリオキシアルキレン変性ビニルアルコール系重合体が、下記一般式（II）で示されるポリオキシアルキレン基を有するマクロモノマーとビニルエステルとを共重合した後、けん化することによって得られたものであることが好ましい。

[0015] [化2]



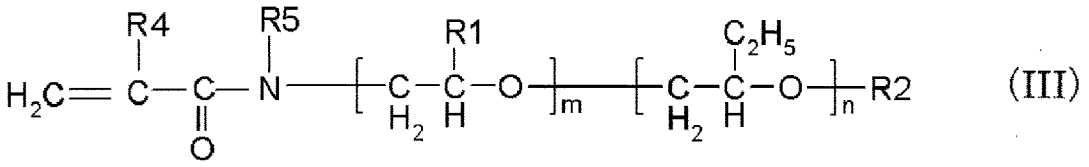
(II)

[0016] 式中、Ｒ１は水素原子またはメチル基、Ｒ２は水素原子または炭素数１～８のアルキル基を表す。ｍとｎはそれぞれのオキシアルキレンユニットの繰り返し単位数を表し、１≦ｍ≦１０、３≦ｎ≦２０である。Ｒ３は水素原子または－ＣＯＯＭ基を表し、ここでＭは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウム基を表す。Ｒ４は水素原子、メチル基または－CH_2－ＣＯＯＭ基を

示し、ここでMは前記定義どおりである。Xは－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－Ｏ－、－（ＣＨ$_2$）$_k$－、－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－または－ＣＯ－ＮＲ５－を表す。ここでＲ５は水素原子または炭素数１～４の飽和アルキル基を表す。ｋはメチレンユニットの繰り返し単位数を表し、１≦ｋ≦１５である。

[0017] 前記ポリオキシアルキレン変性ビニルアルコール系重合体が、下記一般式（III）で示されるポリオキシアルキレン基を有するマクロモノマーとビニルエステルとを共重合した後、けん化することによって得られたものであることがより好ましい。

[0018] [化3]



(III)

[0019] 式中、Ｒ１は水素原子またはメチル基、Ｒ２は水素原子または炭素数１～８のアルキル基を表す。ｍとｎはそれぞれのオキシアルキレンユニットの繰り返し単位数を表し、１≦ｍ≦１０、３≦ｎ≦２０である。Ｒ４は水素原子、メチル基または－ＣＨ$_2$－ＣＯＯＭ基を示し、ここでMは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウム基を表す。Ｒ５は水素原子または炭素数１～４の飽和アルキル基を表す。

[0020] 本発明の水性接着剤は、さらにエチレン系不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種以上の単量体からなる（共）重合体エマルジョンを含有することが好ましく、さらに無機系あるいは有機系のフィラーを含有することも好ましい。

[0021] また、紙用又は木工用接着剤が本発明の水性接着剤の好適な実施態様である。

発明の効果

[0022] 本発明の水性接着剤は、従来の水性接着剤に比べて、初期接着性が高いため、高速生産が可能である。さらに、本発明の水性接着剤は、従来の水性接着剤に比べて、保存安定性にも優れる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明について詳しく説明する。本発明は、上記の一般式（Ｉ）で示されるＰＯＡ基を側鎖に含有するＰＶＡであり、該ＰＶＡの粘度平均重合度が２００～３０００であり、けん化度が８０～９９．９９モル%であり、ＰＯＡ基変性量が０．１～１０モル%であるＰＯＡ変性ＰＶＡを水相に含有する水性接着剤である。本発明において、水性接着剤の水相に含有されるＰＶＡの側鎖に存在するＰＯＡ基のユニット１の繰り返し単位数ｍは１≦ｍ≦１０であり、ユニット２の繰り返し単位数ｎは３≦ｎ≦２０である必要がある。ｍ及びｎがこのような範囲であることで水性接着剤の優れた接着力、特に初期接着力が発現する。ｍは２以上であることが好ましい。ｍは５以下であることが好ましく、３以下であることがより好ましい。ｎは５以上であることが好ましく、８以上であることがより好ましい。ｎは１８以下であることが好ましく、１５以下であることがより好ましい。

[0024] 上記の一般式（Ｉ）で示されるＰＯＡ基を側鎖に含有するＰＶＡにおいて、ＰＯＡ基変性量は０．１～１０モル%であることが必要であり、好ましくは０．１５～８モル%、より好ましくは０．２～６モル%である。ＰＯＡ基の変性量が０．１モル%よりも小さい場合には、本発明の目的である該ＰＯＡ変性ＰＶＡを水相に含有する水性接着剤の初期接着性が発現しない。一方、１０モル%を超える場合には、該ＰＯＡ変性ＰＶＡの疎水性が増加し、保存安定性の低下や水溶性の低下が起こることがあるため不適である。

[0025] ＰＯＡ基変性量とは、ＰＶＡの主鎖メチレン基に対するＰＯＡ基のモル分率で表される。ＰＯＡ変性ＰＶＡのＰＯＡ基変性量は、例えば、該ＰＶＡの前駆体であるＰＯＡ変性ポリビニルエステル、具体的な一例としては、ＰＯＡ変性ポリ酢酸ビニル（以下、ポリ酢酸ビニルをＰＶＡｃと略記することがある）のプロトンＮＭＲから求めることができる。具体的には、ｎ－ヘキサン／アセトンでＰＯＡ変性ＰＶＡｃの再沈精製を３回以上十分に行った後、５０℃の減圧下で乾燥を２日間行い、分析用のＰＯＡ変性ＰＶＡｃを作成する。該ＰＶＡｃを$CDCl_3$に溶解させ、５００ＭＨｚのプロトンＮＭＲ（Ｊ

ＥＯＬ　ＧＸ－５００）を室温で測定する。ビニルエステルの主鎖メチンに由来するピークα（４．７～５．２ｐｐｍ）とユニット２の末端メチル基に由来するピークβ（０．８～１．０ｐｐｍ）から下記式を用いてＰＯＡ基変性量Ｓを算出する。

Ｓ（モル%）＝｛（βのプロトン数／３ｎ）／（αのプロトン数＋（βのプロトン数／３ｎ））｝×１００

ｎはユニット２の繰り返し単位数を表す。

[0026] また、本発明において、ＰＯＡ変性ＰＶＡ中のＰＯＡ基の含有量は、２．０～５０重量部であることが好ましく、この範囲内において、本発明の水性接着剤の初期接着性が特に良好となる。ここで、ＰＯＡ基の含有量とは、ＰＶＡの主鎖１００重量部に対するＰＯＡ基の重量部（重量分率）で表される。ＰＯＡ基の含有量はＰＯＡ基変性量Ｓ、ユニット１の繰り返し単位数m、ユニット２の繰り返し単位数ｎ、ＰＯＡ変性ＰＶＡのけん化度を用いて計算される値である。前述のＰＯＡ基変性量Ｓが同等であっても、けん化度が高くなるにつれ、あるいはm又はｎが大きくなるにつれ、ＰＯＡ変性ＰＶＡ中のＰＯＡ基の含有量は大きくなる。

[0027] 上記の一般式（Ｉ）で示されるＰＯＡ基を側鎖に含有するＰＶＡの粘度平均重合度は、２００～３０００であることが必要であり、２５０～２８００が好ましく、３００～２６００がより好ましい。ここで、粘度平均重合度Ｐは、ＪＩＳ－Ｋ６７２６に準じて測定される。すなわち、該ＰＯＡ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。

$P=([\eta]\times 10^{3}/8.29)^{(1/0.62)}$

なお、粘度平均重合度は、単に重合度と呼ぶことがある。

[0028] 重合度が２００より小さい場合には、該ＰＶＡを含有する水性接着剤が十分な初期接着力を発現しない。また、重合度が３０００よりも大きい場合には、水性接着剤の保存安定性が悪化することがあるので不適である。

[0029] 上記の一般式（Ｉ）で示されるＰＯＡ基を側鎖に含有するＰＶＡのけん化

度は８０～９９．９９モル%であることが必要であり、８３～９９．５モル%が好ましく、８５～９９モル%がより好ましい。けん化度が８０よりも小さい場合には該ＰＶＡの水溶性が失われるため保存安定性に問題が生じる場合がある上、初期接着力が低下する問題がある。一方、けん化度が９９．９９モル%を超える場合には、保存安定性が悪化することがある。

[0030] 上記一般式（Ｉ）で示されるＰＯＡ基を側鎖に含有するＰＶＡは、各種の方法により製造される。一般式（Ｉ）で表されるＰＯＡ基とＰＶＡの水酸基などと反応しうる官能基（カルボキシル基、イソシアネート基など）とを有する化合物とＰＶＡとを反応させることにより得ることも可能であるが、一般的および工業的には、一般式（Ｉ）で示されるＰＯＡ基を含有する不飽和単量体（マクロモノマー）とビニルエステルとを共重合した後、けん化することにより得られる。ここで、ＰＯＡ基を有するマクロモノマーとしては、上記の一般式（II）で示されるものが好ましい。

[0031] 例えば、一般式（II）のＲ１が水素原子、Ｒ２が水素原子、Ｒ３が水素原子の場合、一般式（II）で示されるマクロモノマーとして具体的には、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノアクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノメタクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノアクリル酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノメタクリル酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノメタアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノビニルエーテルなどが挙げられる。なかでも、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノアクリル酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノメタクリル酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノビニルエーテルが好適に用いられ、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノメタクリル酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノビニルエーテルが特に好適に用いられる。

[0032] 一般式（II）のＲ２が炭素数１～８のアルキル基の場合、具体的には、一

般式（II）のＲ１が水素原子、Ｒ２が水素原子、Ｒ３が水素原子の場合の例として上記に例示したマクロモノマーの末端のＯＨ基が炭素数１～８のアルコキシ基に置換されたものが挙げられる。なかでも、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノメタクリル酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノビニルエーテルの末端のＯＨ基がメトキシ基に置換されたマクロモノマーが好適に用いられ、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノメタクリル酸アミドの末端のＯＨ基がメトキシ基に置換されたマクロモノマーが特に好適に用いられる。

[0033] また、本発明の水性接着剤の水相に含有されるＰＯＡ変性ＰＶＡを、上記の一般式（II）で示されるマクロモノマーとビニルエステルとの共重合体をけん化して得る場合には、共重合性を考慮して、Ｘが－ＣＯ－ＮＲ５－である上記の一般式（III）で示されるマクロモノマーを用いることがさらに好適である。

[0034] 上記の一般式（III）で示されるマクロモノマーとしては、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノアクリル酸アミド、およびその末端のＯＨ基がメトキシ基に置換された不飽和単量体、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンモノメタクリル酸アミド、およびその末端のＯＨ基がメトキシ基に置換された不飽和単量体が代表的である。

[0035] 本発明で使用するＰＯＡ変性ＰＶＡを製造するには、ＰＯＡ基を有するマクロモノマーとビニルエステル系単量体との共重合をアルコール系溶媒中または無溶媒で行い、得られたＰＯＡ変性ビニルエステル系共重合体をけん化する方法が好ましい。ＰＯＡ基を有するマクロモノマーとビニルエステル系単量体との共重合を行う際に採用される温度は０～２００℃が好ましく、３０～１４０℃がより好ましい。共重合を行う温度が０℃より低い場合は、十分な重合速度が得られにくい。また、重合を行う温度が２００℃より高い場合、本発明で規定するＰＯＡ基変性量を有するＰＯＡ変性ＰＶＡを得られにくい。共重合を行う際に採用される温度を０～２００℃に制御する方法としては、例えば、重合速度を制御することで、重合により生成する発熱と反応

器の表面からの放熱とのバランスをとる方法や、適当な熱媒を用いた外部ジャケットにより制御する方法等があげられるが、安全性の面からは後者の方法が好ましい。

[0036] ＰＯＡ基を有するマクロモノマーとビニルエステル系単量体との共重合を行うのに用いられる重合方式としては、回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合のいずれでもよい。重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法など公知の任意の方法を用いることができる。その中でも、無溶媒またはアルコール系溶媒中で重合を行う塊状重合法や溶液重合法が好適に採用され、高重合度の共重合体の製造を目的とする場合は乳化重合法が採用される。アルコール系溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどを用いることができるが、これらに限定されるものではない。またこれらの溶媒は２種類以上を混合して用いることができる。

[0037] 共重合に使用される開始剤としては、重合方法に応じて従来公知のアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤などが適宜選ばれる。アゾ系開始剤としては、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）などが挙げられ、過酸化物系開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート化合物；ｔ－ブチルパーオキシネオデカネート、α－クミルパーオキシネオデカネート、ｔ－ブチルパーオキシデカネートなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド；２，４，４－トリメチルペンチル－２－パーオキシフェノキシアセテートなどが挙げられる。さらには、上記開始剤に過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを組み合わせて開始剤とすることもできる。また、レドックス系開始剤としては、上記の過酸化物と亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、Ｌ－アスコルビン酸、ロンガリットなどの

還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。

[0038] また、ＰＯＡ基を有するマクロモノマーとビニルエステル系単量体との共重合を高い温度で行った場合、ビニルエステル系単量体の分解に起因するＰＶＡの着色等が見られることがあるため、その場合には着色防止の目的で重合系に酒石酸のような酸化防止剤を１～１００ｐｐｍ（ビニルエステル系単量体に対して）程度添加することはなんら差し支えない。

[0039] ビニルエステル系単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられるが、中でも酢酸ビニルが最も好ましい。

[0040] ＰＯＡ基を有するマクロモノマーとビニルエステル系単量体との共重合に際して、本発明の主旨を損なわない範囲で他の単量体を共重合しても差し支えない。使用しうる単量体として、例えば、エチレン、プロピレン、ｎ－ブテン、イソブチレンなどのα－オレフィン；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、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｉ－ブチル、アクリル酸ｔ－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、アクリル酸オクタデシルなど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、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｉ－ブチル、メタクリル酸ｔ－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、メタクリル酸オクタデシルなど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、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその４級塩、Ｎ－メチロールアクリルアミドおよびその誘導体など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、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその４級塩、Ｎ－メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体など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、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｉ－ブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなど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などのニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。

[0041] また、ＰＯＡ基を有するマクロモノマーとビニルエステル系単量体との共重合に際し、得られる共重合体の重合度を調節することなどを目的として、本発明の主旨を損なわない範囲で連鎖移動剤の存在下で共重合を行っても差し支えない。連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、などのアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；２－ヒドロキシエタンチオールなどのメルカプタン類；トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類が挙げられ、中でもアルデヒド類およびケトン類が好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数および目的とするビニルエステル系重合体の重合度に応じて決定されるが、一般にビニルエステル系単量体に対して０．１～１０重量%が望ましい。

[0042] ＰＯＡ変性ビニルエステル系共重合体のけん化反応には、従来公知の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシドなどの塩基性触媒またはＰ－トルエンスルホン酸などの酸性触媒を用いた加アルコール分解反応ないし加水分解反応を適用することができる。この反応に使用しうる溶媒と

しては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素などが挙げられ、これらは単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。中でもメタノールまたはメタノール／酢酸メチル混合溶液を溶媒とし、水酸化ナトリウムを触媒に用いてけん化反応を行うのが簡便であり好ましい。

[0043] 本発明の水性接着剤に含有されるＰＯＡ変性ＰＶＡは、水溶性を維持し、かつ、本発明の効果を損なわない範囲であれば、従来公知の方法でＰＯＡ変性ＰＶＡをさらに変性したＰＯＡ変性ＰＶＡを用いることも可能である。このようなＰＯＡ変性ＰＶＡは、例えば、ＰＯＡ変性ＰＶＡをブチルアルデヒド等のアルデヒドで変性したり、ジケテンで変性したりして得られたものが挙げられる。

[0044] 本発明の水性接着剤は、基本的に上記のＰＯＡ変性ＰＶＡを水相中に有するものであれば良いが、各種基材への接着性や固形分増加による乾燥負荷低減などを目的に、エチレン系不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種以上の単量体からなる（共）重合体エマルジョンを含有することができる。該エマルジョンとしては、酢酸ビニル系エマルジョン（酢酸ビニル重合体、酢酸ビニルーエチレン共重合体、酢酸ビニルーバーサチック酸ビニル共重合体、酢酸ビニルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等）、（メタ）アクリル酸エステル系エマルジョン、スチレン系エマルジョン、ブタジエン系エマルジョン（スチレンーブタジエン共重合体、メタクリル酸メチルーブタジエン共重合体等）等が使用できる。このとき、エマルジョンの分散安定剤としては、ビニルアルコール系重合体、ヒドロキシエチルセルロースなどの水溶性セルロース誘導体、各種の界面活性剤などが使用できる。中でも分散安定剤としてビニルアルコール系重合体を使用した酢酸ビニル系エマルジョン又は（メタ）アクリル酸エステル系エマルジョンが本発明の水性接着剤の初期接着性および保存安定性の観点から好ましい。これらのエマルジョンは、固形分基準でＰＯＡ変性ＰＶＡ１００重量部に対し、通常、５００重量部以

下、好ましくは３００重量部以下、さらに好ましくは２５０重量部以下使用することができる。

[0045] また、本発明の水性接着剤は、固形分増加による乾燥負荷低減や形成される接着層の強度および硬度の上昇を目的に、無機系あるいは有機系のフィラーを含有することができる。無機系のフィラーとしては、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフェライトまたはセリサイトなどのクレー、重質、軽質、または表面処理された炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、石膏類、タルク、酸化チタン等があげられる。有機系フィラーとしては、澱粉、酸化澱粉、小麦粉、木紛等があげられる。なかでも、各種クレーと各種澱粉が好適に使用できる。これらのフィラーは、固形分基準で水性接着剤中のＰＯＡ変性ＰＶＡ１００重量部に対して１０００重量部以下、好ましくは、５００重量部以下、より好ましくは４００重量部以下使用することができる。１０００重量部よりもフィラーが多い場合には、保存中にフィラーの沈降などの問題が起こることがある。

[0046] 本発明の水性接着剤には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、各種添加剤を加えても差し支えない。これら添加剤の例としては、ポリリン酸ソーダやヘキサメタリン酸ソーダなどのリン酸化合物の金属塩や水ガラスなどの無機物の分散剤、ポリアクリル酸およびその塩、アルギン酸ソーダ、α－オレフィン－無水マレイン酸共重合物などのアニオン性高分子化合物とその金属塩、高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体などのノニオン界面活性剤、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ソーダ、ポリエチレンオキサイド、各種消泡剤、防腐剤、防黴剤、着色顔料、消臭剤、香料などが挙げられる。

[0047] 本発明の水性接着剤の調製方法としては特に制限はない。例えば、ＰＯＡ変性ＰＶＡとフィラーなどの他の添加剤を予め混合したものを水中に撹拌しながら投入するか、または、各種添加剤、フィラー、ＰＯＡ変性ＰＶＡを逐次水中に撹拌しながら投入してスラリー液を調製した後、加熱溶解する等の

方法があげられる。このときの加熱方法としては、スラリー液に蒸気を直接吹き込む加熱方式、あるいはジャケットによる間接加熱方式のような任意の加熱方式が採用される。この調製はバッチ方式あるいは連続方式のどちらで行ってもよい。

[0048] 本発明の水性接着剤は、初期接着性が高く、高速生産が可能であり、しかも保存安定性（粘度安定性、沈降安定性）に優れる。そのため、このような水性接着剤は段ボール、紙袋、紙箱、紙管、壁紙等の製造時又は使用時などに用いる紙用接着剤、木材同士、木材と繊維、木材と紙、木材とプラスチックスを接着する木工用接着剤として好適に使用される。また、布や不職布などの繊維、コンクリートなどのセメント成形物、各種プラスチックス、アルミ箔等を被着材とする用途にも使用できる。しかしながら、本発明の水性接着剤の用途は、これらに限定されるものではない。

[0049] 本発明の水性接着剤の粘度は、用途によって任意に選ぶことができる。高速塗工性を意図した場合には、その貼り合わせ温度での粘度は、Ｂ型粘度で１００～１００００ｍＰａ・Ｓが多く用いられる。本発明の水性接着剤に含有されるＰＯＡ変性ＰＶＡは、水中において、特定のＰＯＡ基間の疎水性相互作用により擬似会合体を形成し、それにより高粘度で、濃度上昇に対する大きい粘度上昇を示すという初期接着力発現に重要な特性を発現するものと考えられる。さらに、ＰＯＡ変性ＰＶＡはＰＯＡ基の温度上昇による脱水に起因して疎水性相互作用が増加することによる感温増粘性を有する。そのため、通常温度上昇により低下する系粘度の低下が抑えられ、分離安定性、フィラーの沈降安定性等の保存安定性がよくなるものと考えられる。

実施例

[0050] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の「%」および「部」は特に断りのない限り、それぞれ「重量%」および「重量部」を表す。

[0051] ［ＰＯＡ変性ＰＶＡの製造］

製造例１（ＰＶＡ１の製造）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、コモノマー滴下口および開始剤の添加口を備えた３Ｌの反応器に、酢酸ビニル７５０ｇ、メタノール２５０ｇ、ＰＯＡ基を有するマクロモノマー（単量体Ａ）１７．６ｇを仕込み、窒素バブリングをしながら３０分間系内を窒素置換した。また、ディレー溶液としてＰＯＡ基を有するマクロモノマー（単量体Ａ）をメタノールに溶解して濃度２０％としたコモノマー溶液を調製し、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、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２５ｇを添加し重合を開始した。ディレー溶液を滴下して重合溶液中のモノマー組成（酢酸ビニルと単量体Ａの比率）が一定となるようにしながら、６０℃で３時間重合した後冷却して重合を停止した。重合を停止するまで加えたコモノマー溶液の総量は７５ｍｌであった。また重合停止時の固形分濃度は２４．４％であった。続いて３０℃、減圧下で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、ＰＯＡ変性ＰＶＡｃのメタノール溶液（濃度３５％）を得た。さらに、これにメタノールを加えて調製したＰＯＡ変性ＰＶＡｃのメタノール溶液４５３．４ｇ（溶液中のＰＯＡ変性ＰＶＡｃ１００．０ｇ）に、５５．６ｇのアルカリ溶液（水酸化ナトリウムの１０％メタノール溶液）を添加してけん化を行った（けん化溶液のＰＯＡ変性ＰＶＡｃ濃度２０％、ＰＯＡ変性ＰＶＡｃ中の酢酸ビニルユニットに対する水酸化ナトリウムのモル比０．１モル％）。アルカリ溶液を添加後約１分でゲル状物が生成したので、これを粉砕器にて粉砕し、４０℃で１時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル５００ｇを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、濾別して白色固体を得、これにメタノール２０００ｇを加えて室温で３時間放置洗浄した。上記の洗浄操作を３回繰り返した後、遠心脱液して得られた白色固体を乾燥機中６５℃で２日間放置してＰＯＡ変性ＰＶＡ（ＰＶＡ１）を得た。ＰＶＡ１の重合度は１７６０、けん化度は９８．７モル％、ＰＯＡ基変性量（Ｓ）は０．４モル％であった。

[0052] 製造例２～２２（ＰＶＡ２～２２の製造）

酢酸ビニルおよびメタノールの仕込み量、重合時に使用するＰＯＡ基を有する不飽和単量体の種類（表２）や添加量等の重合条件、けん化時におけるＰＯＡ変性ＰＶＡｃの濃度、酢酸ビニルユニットに対する水酸化ナトリウムのモル比等のけん化条件を表１および表２に示すように変更した以外は、製造例１と同様の方法により各種のＰＯＡ変性ＰＶＡ（ＰＶＡ２～２２）を製造した。

[0053] 製造例２３（ＰＶＡ２３の製造）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、開始剤の添加口を備えた３Ｌの反応器に、酢酸ビニル７００ｇ、メタノール３００ｇを仕込み、窒素バブリングをしながら３０分間系内を窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が６０℃となったところで、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．２５ｇを添加し重合を開始し、６０℃で３時間重合した後冷却して重合を停止した。重合停止時の固形分濃度は１７．０％であった。続いて３０℃、減圧下で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（ＰＶＡｃ）のメタノール溶液（濃度３０％）を得た。さらに、これにメタノールを加えて調製したＰＶＡｃのメタノール溶液５４４．１ｇ（溶液中のＰＶＡｃ１２０．０ｇ）に、５５．８ｇのアルカリ溶液（水酸化ナトリウムの１０％メタノール溶液）を添加してけん化を行った（けん化溶液のＰＶＡｃ濃度２０％、ＰＶＡｃ中の酢酸ビニルユニットに対する水酸化ナトリウムのモル比０．１）。アルカリ溶液を添加後約１分でゲル状物が生成したので、これを粉砕器にて粉砕し、４０℃で１時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル５００ｇを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、濾別して白色固体を得、これにメタノール２０００ｇを加えて室温で３時間放置洗浄した。上記の洗浄操作を３回繰り返した後、遠心脱液して得られた白色固体を乾燥機中６５℃で２日間放置して無変性ＰＶＡ（ＰＶＡ２３）を得た。ＰＶＡ２３の重合度は１７００、けん化度は９８．５モル

%であった。

[0054] 製造例２４～２６（ＰＶＡ２４～２６の製造）

酢酸ビニルおよびメタノールの仕込み量、けん化時におけるＰＶＡｃの濃度、酢酸ビニルユニットに対する水酸化ナトリウムのモル比等のけん化条件を表１に示すように変更した以外は、製造例２３と同様の方法により各種の無変性ＰＶＡ（ＰＶＡ２４～２６）を製造した。

[0055] [表1]

製造例No.	PVA	重合条件							けん化条件		合成結果			
		初期仕込み						重合率	PVAc濃度	NaOHモル比[1)]	粘度平均重合度P	POA基変性量S	けん化度	POA基の含有量
		酢酸ビニル	メタノール	不飽和 単量体										
		（部）	（部）	タイプ	m	n	（部）	（%）	（%）	（モル%）		（モル%）	（モル%）	（重量部）
製造例1	PVA1	750	250	A	2	13	17.6	35	20	0.1000	1760	0.4	98.7	10.0
製造例2	PVA2	400	600	A	2	13	13	50	20	0.1000	520	0.4	98.7	10.0
製造例3	PVA3	900	100	A	2	13	21.5	35	20	0.1000	2450	0.4	98.9	10.0
製造例4	PVA4	950	50	A	2	13	14.8	20	20	0.1000	3500	0.4	98.9	10.0
製造例6	PVA5	100	900	A	2	13	4.5	80	20	0.1000	90	0.4	98.6	10.0
製造例6	PVA6	550	450	A	2	13	11.8	30	20	0.0075	1030	0.4	89.8	8.5
製造例7	PVA7	550	450	A	2	13	11.8	30	20	0.2000	1030	0.4	99.7	8.5
製造例8	PVA8	550	450	A	2	13	11.8	30	20	0.0060	1030	0.4	76.5	8.5
製造例9	PVA9	750	250	A	2	13	9.9	40	20	0.1000	1750	0.2	98.9	5.3
製造例10	PVA10	750	250	A	2	13	3.9	40	20	0.1000	1720	0.08	98.5	2.1
製造例11	PVA11	750	250	B	2	4	70.7	40	20	0.1000	1730	5	98.2	33.2
製造例12	PVA12	750	250	B	2	4	170.6	40	20	0.1000	1680	12	98.0	49.4
製造例13	PVA13	750	250	B	2	4	4.9	40	20	0.1000	1700	0.2	98.4	2.6
製造例14	PVA14	750	250	C	2	19	13.5	40	20	0.1000	1680	0.2	98.6	7.0
製造例15	PVA15	750	250	D	2	2	3.7	40	20	0.1000	1720	0.2	98.6	2.0
製造例16	PVA16	750	250	E	2	21	14.8	40	20	0.1000	1700	0.2	98.8	7.5
製造例17	PVA17	750	250	F	0	13	7.5	35	20	0.1000	1700	0.2	98.5	4.6
製造例18	PVA18	750	250	G	12	13	11.3	35	20	0.1000	1700	0.2	98.6	6.5
製造例19	PVA19	750	250	H	2	10	32	40	20	0.1000	1680	0.2	98.3	3.5
製造例20	PVA20	750	250	I	2	12	78	40	20	0.1000	1720	0.2	98.4	4.2
製造例21	PVA21	750	250	J	2	13	14.9	40	20	0.1000	1680	0.2	98.7	5.5
製造例22	PVA22	920	80	K	24	0	40	30	18	0.0200	2400	0.1	98.5	3.0
製造例23	PVA23	700	300	-			-	25	20	0.1000	1700	-	98.5	-
製造例24	PVA24	350	650	-			-	40	20	0.1000	500	-	98.6	-
製造例25	PVA25	800	200	-			-	20	15	0.1000	2400	-	98.5	-
製造例26	PVA26	950	50	-			-	5	10	0.1000	3500	-	98.6	-

[0056]

[表2]

単量体	R1	R2	R3	R4	X	m	n
A	-H	-H	-H	$-CH_3$	-CO-NH-	2	13
B	-H	-H	-H	$-CH_3$	-CO-NH-	2	4
D	-H	-H	-H	$-CH_3$	-CO-NH-	2	2
C	-H	-H	-H	$-CH_3$	-CO-NH-	2	19
E	-H	-H	-H	$-CH_3$	-CO-NH-	2	21
F	なし	-H	-H	$-CH_3$	-CO-NH-	0	13
G	-H	-H	-H	$-CH_3$	-CO-NH-	12	13
H	-H	-H	-H	-H	-O-	2	10
I	-H	-H	-H	$-CH_2-COONa$	-CO-NH-	2	12
J	-H	-H	-COONa	-H	-CO-NH-	2	13
K	$-CH_3$	$-CH_3$	-H	-H	$-O-CH_2-$	24	0

[0057] 実施例および比較例において、各種のＰＶＡを用いて調製された水性接着剤について、以下の方法にしたがって評価した。

［保存安定性］

水性接着剤溶液を４０℃で７日間放置した場合の状態を観察し、保存前後の状態変化を以下の指標で評価した。

○；分離、沈降なく、粘度変化もなし。

△；分離、沈降がわずかに認められるが、流動性はあり。

×；分離、沈降が認められる。あるいは、流動性がない。

［初期接着性］

日本たばこ産業社製の初期接着試験機を用いて、以下の条件で初期接着力を測定した。

条件；クラフト紙／クラフト紙接着

塗布速度　０．５ｍ／秒

せん断速度　３００ｍｍ／秒

オープンタイム　１秒

圧着時間　２秒

養生時間　1秒、３秒、５秒、１０秒

接着面積　１ｍｍ×２５ｍｍ×８ヶ所（計２ｃｍ^2）

温湿度２０℃、６５％ＲＨ

[0058] 実施例１

７６９部のイオン交換水に１００部のＰＶＡ１を常温で添加し、攪拌しながら１時間で９５℃まで昇温した。９５℃で２時間保持した後、攪拌しながら常温まで冷却し、１３％のＰＶＡ１水溶液を得た。これを接着剤とし、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性の評価を行った。結果を表３に示す。

[0059] 実施例２～１２、比較例１～１４

実施例１のＰＶＡ１に代えて製造例２～２６で得られたＰＶＡ２～２６を用いる以外は実施例１と同様にして接着剤を得た。これらを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表３に示す。

[0060] 実施例１３

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水４５０部と製造例２３で得られたＰＶＡ２３を３２部仕込み、９５℃で溶解した。次に、このＰＶＡ２３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４０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３６０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。使用した開始剤は、１％過酸化水素水３０ｇ、５％酒石酸水溶液１０ｇであった。得られたＰＶＡｃエマルジョンは、固形分濃度４６．８％であった。実施例１で得られた１３％のＰＶＡ１水溶液１００部とＰＶＡｃエマルジョン２７．７部とを混合し接着剤を調製した（固形分２０．３％：ＰＶＡ１とＰＶＡｃの固形分重量比は１００：１００）。これを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0061] 比較例１５

実施例１３においてＰＶＡ１水溶液に代えて比較例１１で得られたＰＶＡ２３水溶液を用いる以外は実施例１３と同様にＰＶＡｃエマルジョンと混合し接着剤を調製した（固形分２０．３％：ＰＶＡ２３とＰＶＡｃの固形分重

量比は１００：１００）。これを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0062] 実施例１４

実施例１で得られた１３%のＰＶＡ１水溶液１００部に対しクレー（Ｈｕｂｅｒ－９００：カオリナイト系クレー、平均粒径０．６μｍ、Ｈｕｂｅｒ社製）２６部を添加・攪拌し、クレーを十分分散させて接着剤を調製した（固形分３１．０%：ＰＶＡ１とクレーの固形分重量比は１００：２００）。これを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0063] 比較例１６

実施例１４においてＰＶＡ１水溶液に代えて比較例１１で得られたＰＶＡ２３水溶液を用いる以外は実施例１４と同様にクレーを添加し接着剤を調製した（固形分３１．０%：ＰＶＡ２３とクレーの固形分重量比は１００：２００）。これを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0064] 実施例１５

実施例１で得られたＰＶＡ１水溶液１００部にクレー（Ｈｕｂｅｒ－９００：カオリナイト系クレー、平均粒径０．６μｍ、Ｈｕｂｅｒ社製）２６部を添加・攪拌し、クレーを十分分散させ、それに実施例１３で得られたＰＶＡｃエマルジョン２７．７部を添加混合し接着剤を調製した（固形分３３．８%：ＰＶＡ１とＰＶＡｃとクレーの固形分重量比は１００：１００：２００）。これを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0065] 比較例１７

実施例１５において、ＰＶＡ１水溶液に代えて比較例１１で得られたＰＶＡ２３水溶液を用いる以外は実施例１５と同様にクレーとＰＶＡｃエマルジョンを混合し接着剤を調製した（固形分３３．８%：ＰＶＡ２３とＰＶＡｃとクレーの固形分重量比は１００：１００：２００）。これを用い、前記の

方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0066] 実施例１６、１７

実施例１５のクレーに代えて炭酸カルシウム（実施例１６、ホワイトンＰ－３０、重質炭酸カルシウム、平均粒径１．７５μｍ、白石工業社製）および酸化澱粉（実施例１７、ＭＳ－３８００、日本食品加工製）をそれぞれ用いる以外は実施例１５と同様にして接着剤を得た。これらを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0067] 実施例１８

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水５００部、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（Ｍ－２０５：重合度５５０、けん化度８８．２モル%、（株）クラレ製）２８部を仕込み、９５℃で溶解した。次に、メタクリル酸メチル２０ｇとアクリル酸ｎ－ブチル２０ｇを添加し、窒素置換後６５℃まで昇温し、１%過硫酸カリウム水溶液１２ｇを添加して重合を開始し、さらに２時間かけてメタクリル酸メチル１８０ｇ、アクリル酸ｎ－ブチル１８０ｇを連続的に添加した。重合は４時間で完結し、固形分濃度４５．１%、粘度２８００ｍＰａ．ｓのメタクリル酸メチル／アクリル酸ｎ－ブチル共重合体（ＡＣＲ）エマルジョンを得た。実施例１で得られたＰＶＡ１水溶液１００部にクレー（Ｈｕｂｅｒ－９００：カオリナイト系クレー、平均粒径０．６μｍ、Ｈｕｂｅｒ社製）２６部を添加・攪拌し、クレーを十分分散させ、それにＡＣＲエマルジョン２８．２部を添加混合し接着剤を調製した（固形分３３．７%：ＰＶＡ１とＡＣＲとクレーの固形分重量比は１００：１００：２００）。これを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0068] 実施例１９

実施例１８のメタクリル酸メチル／アクリル酸ｎ－ブチル共重合体（ＡＣＲ）エマルジョンに代えて、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＶＡＥ）エマルジョン（ＯＭ－４２００ＮＴ、固形分濃度５５．０%、（株）クラレ製）

を２３．６部用いる以外は実施例１８と同様にして接着剤を調製した（固形分３４．８％：ＰＶＡ１とＶＡＥとクレーの固形分重量比は１００：１００：２００）。これを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0069] 実施例２０

実施例１８のメタクリル酸メチル／アクリル酸ｎ－ブチル共重合体（ＡＣＲ）エマルジョンに代えて、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）エマルジョン（ナルスターＳＲ－１０７、固形分濃度４８．０％、日本エイアンドエル（株）製）を２７．１部用いる以外は実施例１９と同様にして接着剤を調製した（固形分３４．０％：ＰＶＡ１とＳＢＲとクレーの固形分重量比は１００：１００：２００）。これを用い、前記の方法に従い、保存安定性および初期接着性を評価した。結果を表４に示す。

[0070]

[表3]

	水性接着剤		性能				
	PVA	固形分	保存安定性	初期接着力(g／cm)(圧着時間)			
		(%)		1秒	3秒	5秒	10秒
実施例1	PVA1	13.0	○	15	70	280	500
実施例2	PVA2	13.0	○	10	60	250	450
実施例3	PVA3	13.0	○	12	70	250	450
比較例1	PVA4	13.0	△	5	30	150	300
比較例2	PVA5	13.0	○	0	10	60	100
実施例4	PVA6	13.0	○	10	60	230	430
実施例5	PVA7	13.0	○	13	70	270	480
比較例3	PVA8	13.0	○	0	20	80	180
実施例6	PVA9	13.0	○	10	70	260	480
比較例4	PVA10	13.0	○	5	20	100	200
実施例7	PVA11	13.0	○	10	60	200	390
比較例5	PVA12	13.0	△	7	25	90	230
実施例8	PVA13	13.0	○	9	60	200	380
実施例9	PVA14	13.0	○	12	70	270	490
比較例6	PVA15	13.0	○	0	10	80	170
比較例7	PVA16	13.0	△	5	30	140	200
比較例8	PVA17	13.0	○	8	50	170	350
比較例9	PVA18	13.0	○	6	25	170	280
実施例10	PVA19	13.0	○	10	60	270	340
実施例11	PVA20	13.0	○	10	60	250	330
実施例12	PVA21	13.0	○	10	70	250	360
比較例10	PVA22	13.0	○	0	10	50	140
比較例11	PVA23	13.0	○	5	40	150	280
比較例12	PVA24	13.0	○	0	10	40	180
比較例13	PVA25	13.0	○	7	30	150	270
比較例14	PVA26	13.0	○	7	30	130	280

[0071]

[表4]

	水性接着剤								性能				
	組成						固形分		保存安定性	初期接着力（g／cm）			
	PVA		エマルジョン		フィラー				40℃7日間放置後の状態	（圧着時間）			
		（部）		（部）		（部）	（%）			1秒	3秒	5秒	10秒
実施例13	PVA1	100	PVAc	100	—	—	20.3		○	20	120	370	540
比較例15	PVA23	100	PVAc	100	—	—	20.3		△	15	90	250	340
実施例14	PVA1	100	—	—	クレー	200	31.0		○	25	170	400	570
比較例16	PVA23	100	—	—	クレー	200	31.0		×	15	110	280	380
実施例15	PVA1	100	PVAc	100	クレー	200	33.8		○	25	120	430	650
比較例17	PVA23	100	PVAc	100	クレー	200	33.8		△	15	120	350	420
実施例16	PVA1	100	PVAc	100	炭酸カルシウム	200	33.8		○	25	110	420	630
実施例17	PVA1	100	PVAc	100	酸化澱粉	200	33.8		○	25	100	400	600
実施例18	PVA1	100	ACR	100	クレー	200	33.7		○	20	100	380	600
実施例19	PVA1	100	VAE	100	クレー	200	34.8		○	25	130	430	660
実施例20	PVA1	100	SBR	100	クレー	200	34.0		○	20	100	370	570

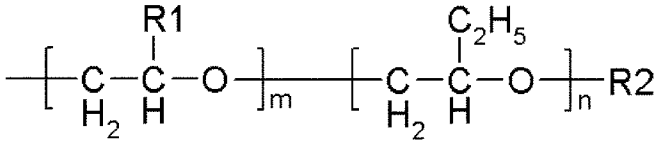
（部）は、固形分基準
クレー：Huber－900、カオリナイト系クレー（平均粒径0．6μm、ヒューバー社製）
炭酸カルシウム：ホワイトンP－30、重質炭酸カルシウム（平均粒径1．75μm、白石工業社製）
酸化澱粉：MS－3800（日本食品加工㈱製）

[0072] 実施例において示されているように、本発明の水性接着剤は、初期接着性が高く、高速生産が可能であり、しかも保存安定性（粘度安定性、沈降安定性）に優れるため、段ボール、紙袋、紙箱、紙管、壁紙等の製造時又は使用時などに用いる紙用接着剤、木材同士、木材と繊維、木材と紙、木材とプラスチックスを接着する木工用接着剤として好適に使用される。また、布や不職布などの繊維、コンクリートなどのセメント成形物、各種プラスチックス、アルミ箔等を被着材とする用途にも使用でき、工業的な利用価値が極めて高い。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ｉ）で示されるポリオキシアルキレン基を側鎖に含有するビニルアルコール系重合体であり、ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度が２００～３０００であり、けん化度が８０～９９．９９モル%であり、ポリオキシアルキレン変性量が０．１～１０モル%であるポリオキシアルキレン変性ビニルアルコール系重合体を水相に含有する水性接着剤。

[化1]

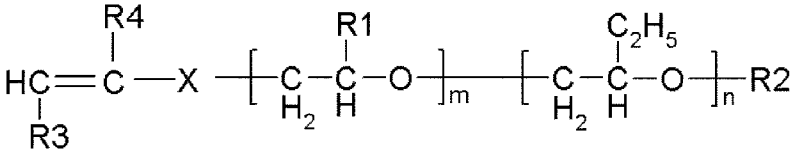


（Ｉ）

（式中、Ｒ１は水素原子またはメチル基、Ｒ２は水素原子または炭素数１～８のアルキル基を表す。ｍとｎはそれぞれのオキシアルキレンユニットの繰り返し単位数を表し、１≦ｍ≦１０、３≦ｎ≦２０である。）

[請求項2] 該ポリオキシアルキレン変性ビニルアルコール系重合体が、下記一般式（II）で示されるポリオキシアルキレン基を有するマクロモノマーとビニルエステルとを共重合した後、けん化することによって得られたものである請求項１に記載の水性接着剤。

[化2]



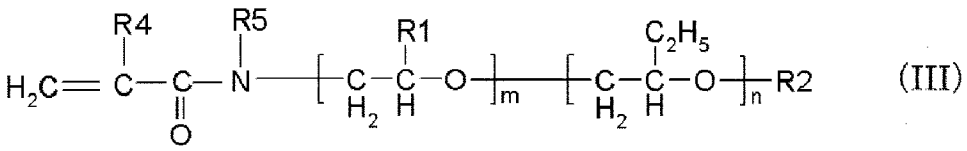
(II)

（式中、Ｒ１は水素原子またはメチル基、Ｒ２は水素原子または炭素数１～８のアルキル基を表す。ｍとｎはそれぞれのオキシアルキレンユニットの繰り返し単位数を表し、１≦ｍ≦１０、３≦ｎ≦２０である。Ｒ３は水素原子または－ＣＯＯＭ基を表し、ここでＭは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウム基を表す。Ｒ４は水素原子、メチ

ル基または－ＣＨ$_2$－ＣＯＯＭ基を示し、ここでＭは前記定義どおりである。Ｘは－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－Ｏ－、－（ＣＨ$_2$）$_k$－、－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－または－ＣＯ－ＮＲ５－を表す。ここでＲ５は水素原子または炭素数１～４の飽和アルキル基を表す。ｋはメチレンユニットの繰り返し単位数を表し、１≦ｋ≦１５である。）

[請求項3] 該ポリオキシアルキレン変性ビニルアルコール系重合体が、下記一般式（III）で示されるポリオキシアルキレン基を有するマクロモノマーとビニルエステルとを共重合した後、けん化することによって得られたものである請求項２に記載の水性接着剤。

[化3]



(III)

（式中、Ｒ１は水素原子またはメチル基、Ｒ２は水素原子または炭素数１～８のアルキル基を表す。ｍとｎはそれぞれのオキシアルキレンユニットの繰り返し単位数を表し、１≦ｍ≦１０、３≦ｎ≦２０である。Ｒ４は水素原子、メチル基または－ＣＨ$_2$－ＣＯＯＭ基を示し、ここでＭは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウム基を表す。Ｒ５は水素原子または炭素数１～４の飽和アルキル基を表す。）

[請求項4] さらにエチレン系不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種以上の単量体からなる（共）重合体エマルジョンを含有する請求項１～３のいずれかに記載の水性接着剤。

[請求項5] さらに無機系あるいは有機系のフィラーを含有する請求項１～４のいずれかに記載の水性接着剤。

[請求項6] 該水性接着剤が、紙用あるいは木工用接着剤である請求項１～５のいずれかに記載の水性接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/052783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J129/04(2006.01)i, *C08F290/06*(2006.01)i, *C09J11/04*(2006.01)i, *C09J11/06*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09J1/00-201/10, C08F290/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-19720 A (Kuraray Co., Ltd.), 23 January 2001 (23.01.2001), claims; paragraphs [0022], [0024] to [0031] (Family: none)	1-6
A	JP 59-155408 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 04 September 1984 (04.09.1984), claims; page 2, upper left column, line 15 to lower right column, line 5; page 3, lower right column, lines 11 to 18 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 May, 2010 (13.05.10)	25 May, 2010 (25.05.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/052783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-173655 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 21 June 2002 (21.06.2002), claims; paragraphs [0006], [0009] to [0017], [0063] to [0073] (Family: none)	1-6
E,A	WO 2010/024245 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５２７８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J129/04(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J1/00-201/10, C08F290/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2001-19720 A（株式会社クラレ）2001.01.23, 特許請求の範囲、【0022】、【0024】-【0031】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 59-155408 A（日本合成化学工業株式会社）1984.09.04, 特許請求の範囲、第２頁左上欄第15行－右下欄第５行、第３頁右下欄第11-18行 (ファミリーなし)	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １３．０５．２０１０	国際調査報告の発送日 ２５．０５．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　９１５８ 澤村　茂実 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2002-173655 A（日本合成化学工業株式会社）2002.06.21, 特許請求の範囲、【0006】、【0009】－【0017】、【0063】－【0073】 （ファミリーなし）	1-6
E, A	WO 2010/024245 A1（株式会社クラレ）2010.03.04, 請求の範囲 （ファミリーなし）	1-6