

(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2004-143397

(P2004-143397A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8L 31/04	CO8L 31/04 G	4FO70
CO8F 2/30	CO8F 2/30 Z	4J002
CO8J 3/24	CO8J 3/24 CERA	4J011
CO8K 3/18	CO8K 3/18	4J040
CO8L 79/00	CO8L 79/00 Z	
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-4412 (P2003-4412)	(71) 出願人	591057290 長春石油化学股▲分▼有限公司 台湾台北市松江路301号7楼
(22) 出願日	平成15年1月10日 (2003.1.10)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
(31) 優先権主張番号	091124724	(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
(32) 優先日	平成14年10月24日 (2002.10.24)	(74) 代理人	100107043 弁理士 高畑 ちより
(33) 優先権主張国	台湾 (TW)	(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	蔡 勁 軍 台湾苗栗市福安里福星246号
		(72) 発明者	林 黎 星 台湾苗栗市福安里福星246号
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 木質材料の粘着剤用ポリビニルアセテート乳化液およびその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】本発明は木質材料の粘着剤として用いられる耐水性を付与可能なポリビニルアセテート乳化液とその製造方法に関する。本発明のポリビニルアセテート乳化液はホルマリンを含まず、かつ優れた耐水性を有するものである。

【効果】本発明のポリビニルアセテート乳化液は単独で用いても良く、また、通常の架橋剤と混合して使用し、さらに耐水性を高めることができる。さらに、本発明のポリビニルアセテート乳化液を用い、木質材料を粘着して製造された合板は、CNS 1249に記載の第二種合板の規格に適合する。

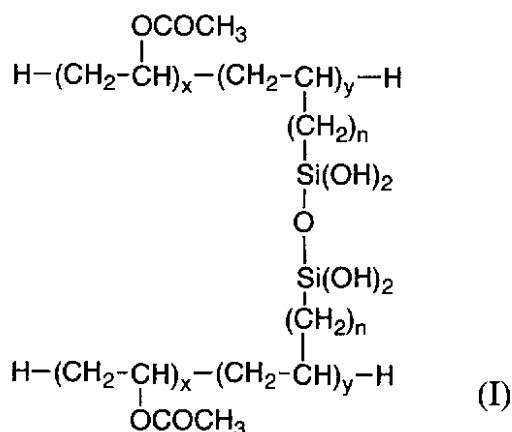
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されるポリビニルアセテート共重合体を含有することを特徴とする木質材料の粘着剤用ポリビニルアセテート乳化液。

【化 1】



10

(式中、nは、0～5の整数を表わし；x/yの比率は4～1000であり、上記ポリビニルアセテート共重合体の分子量は1000～800,000である。)

【請求項 2】

前記x/yの比率が4～190である、請求項1に記載のポリビニルアセテート乳化液。

20

【請求項 3】

前記x/yの比率が15～190である、請求項1に記載のポリビニルアセテート乳化液。

【請求項 4】

上記ポリビニルアセテート乳化液が、さらにイソシアン酸エステル系樹脂を配合して使用されることを特徴とする、請求項1に記載のポリビニルアセテート乳化液。

【請求項 5】

上記ポリビニルアセテート乳化液が、さらに尿素系樹脂を配合して使用されることを特徴とする、請求項1に記載のポリビニルアセテート乳化液。

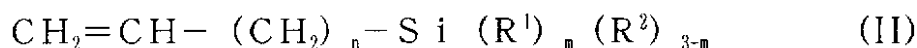
30

【請求項 6】

ビニルアセテート単量体と、下記一般式 (II) で表されるエチレン系不飽和官能基を有するシリコン含有単量体とを反応させて得られるポリビニルアセテート乳化液の製造方法であって、

前記ビニルアセテート単量体と、該ビニルアセテート単量体および前記シリコン含有単量体の総重量に占める比率が0.01～15%である該シリコン含有単量体とを、常圧下、含水媒体中において触媒の共存下に、反応温度55～90で反応させ、下記一般式 (I) で表されるポリビニルアセテート共重合体を含有する乳化液を製造することを特徴とする木質材料の粘着剤用ポリビニルアセテート乳化液の製造方法。

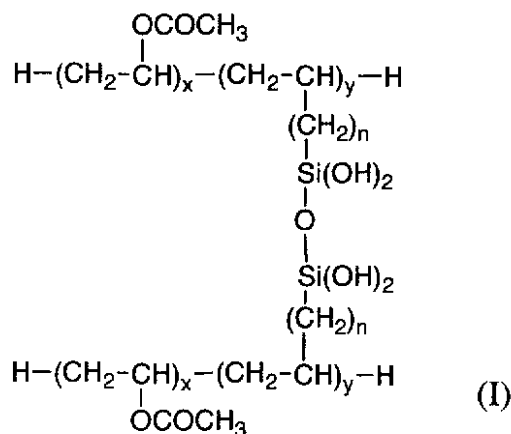
【化 2】



40

(式中、R¹は、炭素数1～6のアルキル基を示し、R²は炭素数1～40のアルコキシル基を表わし；nは、0～5の整数を示し、mは、0～3の整数を示す)

【化 3】



10

(式中、nは、0～5の整数を示し；x/yの比率は、4～1000であり；上記ポリビニルアセテート共重合体の分子量は、1000～800,000である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は木質材料の粘着剤として用いられるポリビニルアセテート乳化液に関する。さらに詳しくは、ホルマリンを含まず、かつ優れた耐水性を付与可能なポリビニルアセテート

20

【0002】

【発明の技術的背景】

通常、木材のバインダーとしては尿素樹脂を主体としたものが用いられ、合板や家具などの製造に主に使用されている。尿素樹脂を主体としたバインダーは、使用過程においてホルムアルデヒドを放出するという性質があり、さらに合板バインダーの尿素樹脂は、木材に含まれる酸性物質や水分、さらに周囲の湿気などの環境の影響により逐次老化・劣解して、遊離型のホルムアルデヒドを放出するため、人体の健康に悪い影響を及ぼすという問題がある（例えば、非特許文献1参照）。そこで、尿素樹脂中の遊離型ホルムアルデヒド

30

【0003】

ポリビニルアセテート系樹脂は、広く木材の粘着と加工などに用いられているが、耐水性と耐熱性に欠けるため、合板や耐水性を必要とする用途には不適である。それ故、ポリビニルアセテート樹脂の耐水性と耐熱性を高めることが重要な課題となっている。特許文献1(Armour)には、ビニルアセテートとアクリル酸エステル類とを共重合反応させた後、酸性金属塩を硬化剤として加え加熱硬化してポリビニルアセテートの耐水性を高めることを開示されている（例えば、特許文献1を参照）。

【0004】

ポリビニルアセテート系樹脂の硬化に関するメカニズムは、通常の反応樹脂の硬化のメカニズムとは異なる。すなわち、ポリビニルアセテート乳化液中のポリビニルアセテート共重合体はすでに非常に高い重合度を有するので、硬化過程において、分子鎖は続いて重合化せず、水分などの溶剤を除去した後に膜を形成するに留まる。ポリビニルアセテート乳化液を塗布した後、水分が逸出し乾燥する過程において、乳化液粒子間の距離は逐次縮小して互いに接近し、水分が完全に消失した時、粒子と粒子が互いに融合して透明な膜を形成する。このような硬化のメカニズムは粘着剤に効果的な粘着強度をもたらし、常温において、その硬化速度は縮合反応より速いといわれている（例えば、非特許文献2参照）。

40

【0005】

【特許文献1】

50

米国特許第 3 5 6 3 8 5 1 号公報

【非特許文献 1】

Wood adhesives In 1985 : Status and needs

【非特許文献 2】

Okizu, T, 1956

【0006】

【発明の目的】

現在、尿素樹脂粘着剤におけるホルマリン遊離の問題については、未だ解決策がなく、イソシアン酸エステル系粘着剤がホルマリン遊離の問題を解決し得るといえども、その価格が高いためコスト面から広く用いられていない。本発明は、ポリビニルアセテート乳化液において、これらの問題を解決することを目的とする。

10

【0007】

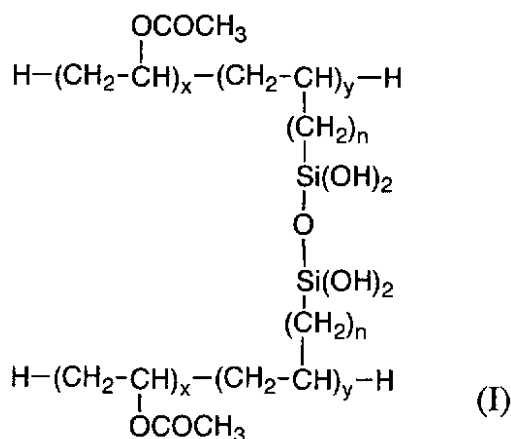
【発明の概要】

本発明者は上記の問題に鑑み、ポリビニルアセテート乳化液を木質材料に利用する粘着性質について広く研究した結果、本発明を完成することに成功した。

本発明に係る木質材料の粘着剤用ポリビニルアセテート乳化液は、下記一般式 (I) で表されるポリビニルアセテート共重合体を含有することを特徴とする。

【0008】

【化 4】



20

30

【0009】

(式中、nは、0～5の整数を表わし；x/yの比率は4～1000であり、上記ポリビニルアセテート共重合体の分子量は1000～800,000である。)

前記x/yの比率は4～190、好ましくは15～190であることが望ましい。

【0010】

本発明のポリビニルアセテート乳化液は、イソシアン酸エステル系樹脂、または尿素系樹脂を配合して使用することが好ましい

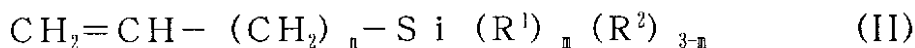
本発明に係る木質材料の粘着剤用ポリビニルアセテート乳化液の製造方法は、ビニルアセテート単量体と、下記一般式 (II) で表されるエチレン系不飽和官能基を有するシリコン含有単量体とを反応させる製造方法であって、

40

前記ビニルアセテート単量体と、該ビニルアセテート単量体および前記シリコン含有単量体の総重量に占める比率が0.01～15%である該シリコン含有単量体とを、常圧下、含水媒体中において触媒の共存下に、反応温度55～90で反応させ、下記一般式 (I) で表されるポリビニルアセテート共重合体を含有するポリビニルアセテート乳化液を製造することを特徴とする。

【0011】

【化 5】

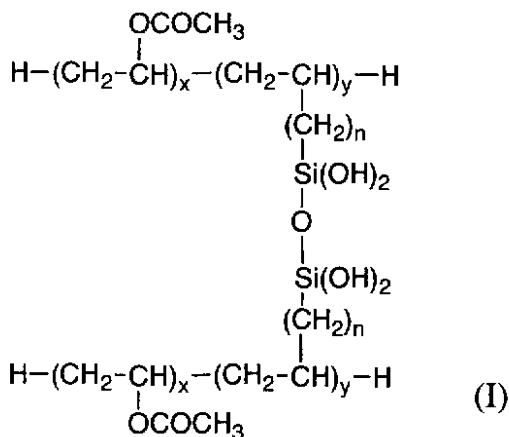


【0012】

(式中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、 R^2 は炭素数 1 ~ 40 のアルコキシル基を表わし； n は、0 ~ 5 の整数を示し、 m は、0 ~ 3 の整数を示す)

【0013】

【化6】



10

20

【0014】

(式中、 n は、0 ~ 5 の整数を示し； x/y の比率は、4 ~ 1000 であり；上記ポリビニルアセテート共重合体の分子量は、1000 ~ 800,000 である。)

【0015】

【発明の具体的説明】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明は木質材料の粘着剤として使用できる耐水性ポリビニルアセテート乳化液に関し、このポリビニルアセテート乳化液はホルマリンを含まず、かつ該乳化液から得られた粘着層は優れた耐水性を有する。

【0016】

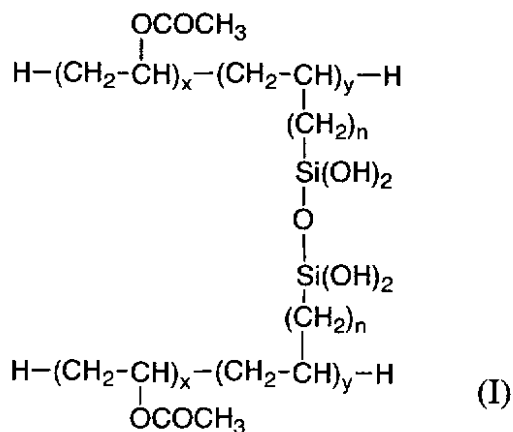
本発明のポリビニルアセテート乳化液は、単独で用いるか、または通常用いられる架橋化剤を加え混合して、得られる粘着層の耐水性をさらに高めて使用しても良い。木質材料の粘着剤として用い合板を製造した場合、得られる合板はCNS1349に記載される第二種合板の規格に適合する。

30

本発明に関する木質材料の粘着剤として用いることができる耐水性を付与可能なポリビニルアセテート乳化液は、下記一般式(I)の構造を示すポリビニルアセテート共重合体を含有する。

【0017】

【化7】



10

【0018】

(式中、nは、0～5の整数を表わし、x/yの比率は4～1000であり、好ましくは4～190、最も好ましくは15～190である)。

上記ポリビニルアセテート共重合体の分子量は1000～800,000であり、好ましくは50,000～600,000、最も好ましくは10,000～500,000である。

【0019】

本発明において上記一般式(I)で表わされるポリビニルアセテート共重合体は、x個の繰り返し単位の $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3))-$ とy個の繰り返し単位の $-(\text{CH}_2-\text{CHR})-$ とは、ランダム共重合体やブロック共重合、または両者の混合であっても良い。

20

本発明の一般式(I)で表わされるポリビニルアセテート共重合体(以下、ポリビニルアセテートと称することもある)を含有する耐水性を付与可能なポリビニルアセテート乳化液は、ホルマリンを含まず、ホルムアルデヒドを放出するという問題がなく、かつ木質材料に対し優れた粘着性を有するので、合板や木器のバインダーとして用いられる。

【0020】

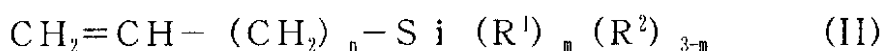
本発明の一般式(I)で表わされるポリビニルアセテート共重合体を含有する乳化液を木質材料の粘着剤として用いる場合、単独で使用してもよく、またはその他の架橋化剤や架橋型粘着剤を加え混合して、さらに粘着強度を高めて用いても良い。

30

本発明の一般式(I)で表わされるポリビニルアセテート共重合体の乳化液は、常圧下、含水媒体中で、ビニルアセテート単量体と下記一般式(II)で表されるエチレン系不飽和官能基を有するシリコン含有単量体とを、触媒の共存下で反応させて製造される。

【0021】

【化8】



【0022】

(式中、 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基を示し；

40

R^2 は、炭素数1～40のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～12のアルコキシ基であり；

nは、0～5の整数を表わし；

mは、0～3であり、より好ましくは0～2である。)

上記製造方法において、前記エチレン系不飽和官能基を有するシリコン含有単量体の配合量は、前記ビニルアセテートとシリコンを含む単体量との総重量の0.01～15%、好ましくは0.5～3%であり；反応温度は55～90、好ましくは60～80であり；常圧下で4～8時間反応を行う。反応終了後、さらに65～95の温度で熟成を行い、より好ましくは70～90で2～3時間熟成する。

【0023】

50

本発明において用いられる炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 1 ~ 40 のアルコキシル基は直鎖状もしくは分岐鎖状のものが挙げられる。

本発明の上記製造方法において使用される触媒として、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水素、過酸化ベンゾイルや過マンガン酸塩などの過酸化物が挙げられる。

【0024】

本発明の上記製造方法において使用される含水媒体としては、反応にさしつかえない限り、任意な含水溶剤を用いることができる。

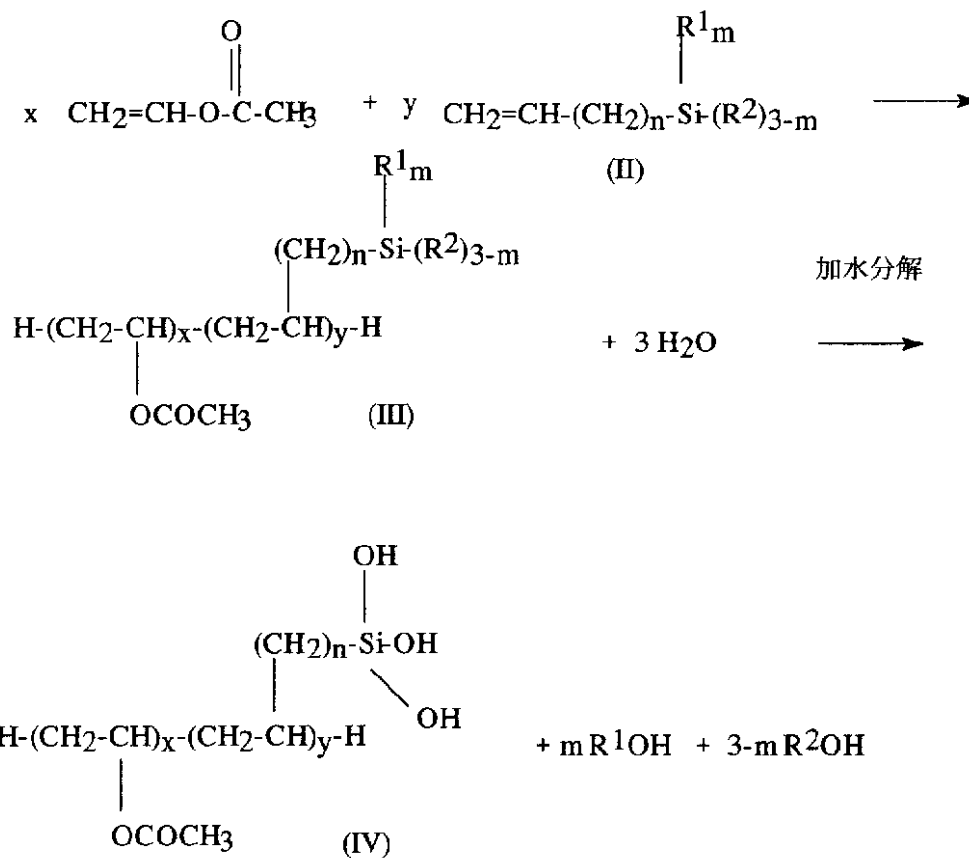
以下、下記反応径路図により、さらに本発明の耐水性を付与可能なポリビニルアセテート共重合体の乳化液の製造方法について詳しく説明する。

10

【0025】

【化9】

<反応径路A>



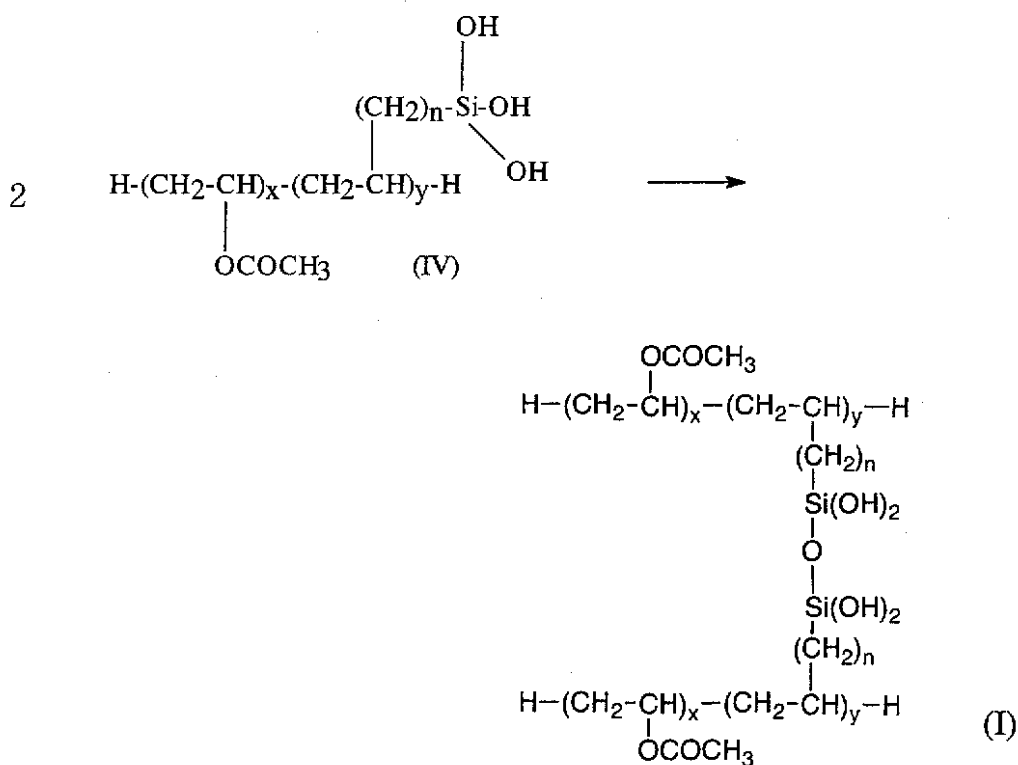
20

30

【0026】

【化10】

<反応径路B>



10

20

【0027】

(式中、すべての符号は前記とそれぞれ同じ意味を有する)

上記の反応径路により、ビニルアセレートとエチレン系不飽和官能基を有するシリコン含有単量体とが共重合反応した後、一般式(III)で表されるポリビニルアセレート共重合体を得て、さらに水の共存下で加水分解することにより、一般式(IV)で表されるヒドロキシル基を有するシリコン含有ポリビニルアセレート共重合体が生成される。

【0028】

この一般式(IV)で表されるヒドロキシル基を有するシリコン含有ポリビニルアセレート共重合体は、引き続き自己架橋化して脱水することにより架橋化反応を終了し、本発明の一般式(I)で表されるポリビニルアセレート共重合体を含む耐水性を付与可能なポリビニルアセレート乳化液を得ることができる。本発明において一般式(I)では、y個の繰り返し単位が全て架橋している構造を例にとって示したが、部分的に架橋していない構造を何ら排除するものではない。

30

【0029】

さらに反応径路Bにより明らかなことは、本発明において一般式(I)で表されるポリビニルアセレート共重合体は、水中で加水分解を終えているにもかかわらず、水の共存下において架橋化せず、その保存期間や操作の面で問題がない点にある。本発明の耐水性を付与可能なポリビニルアセレート乳化液は、その他の金属触媒を加える必要がなく、また塗布後、加熱せずとも架橋する。さらに、分子中に含まれるヒドロキシル基は、粘着する木質材料の親水性部分と結合して粘着強度をさらに高めることができる。また、このポリビニルアセレート乳化液とその他の架橋型粘着剤(例えば、尿素樹脂、イソシアン酸エステル樹脂など)との混合組成物を合板の粘着用に使用した場合、さらにその耐水性を高めることができる。このように他の架橋型粘着剤と共用する際、組成物中に占める本発明の耐水性ポリビニルアセレート共重合体乳化液の配合量は5~95.5%である。

40

【0030】

本発明のポリビニルアセレート乳化液の作業可能な時間は長く、通常、8時間放置しても硬化せず、作業中短時間で硬化する問題は生じない。

50

【0031】

【発明の効果】

本発明のポリビニルアセテート乳化液は単独で用いても良く、また、通常の架橋剤と混合して使用し、さらに耐水性を高めることができる。さらに、本発明のポリビニルアセテート乳化液を用い、木質材料を粘着して製造された合板は、CNS1249に記載の第二種合板の規格に適合する。

【0032】

【実施例】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

10

【0033】

【実施例1】

常圧下、乳化重合反応器中、重合度1700の10%のポリビニルアルコール水溶液980gを調製する。また、別に、約8~10%の過硫酸アンモニウム溶液50gを準備し、さらにビニルアセテート単量体900gとビニルトリメトキシシラン60gとの単量体混合物を別途に準備する。10%のポリビニルアルコール水溶液を80℃に昇温した時点で、過硫酸アンモニウム溶液20gを加え、均一になるまで混合した。さらに、3ml/minの速度で上記の単量体混合物と、0.07g/minの速度で20gの過硫酸アンモニウム溶液を上記反応器中に滴下し、80℃で5時間反応させる。反応終了後、温度を90℃にあげ、続いて残余の過硫酸アンモニウム溶液を上記重合反応生成物中に滴下し、さらに1.5時間熟成する。熟成完了後、温度を室温まで下げて本発明の耐水性付与可能なポリビニルアセテート乳化液を得る。

20

【0034】

次に、JIS-K6828に記載の方法により本発明のポリビニルアセテート乳化液について、その粘度、固形物とpHを測定した。また、本発明のポリビニルアセテート乳化液が乾燥・架橋後に得られる硬化膜についても、EN204の方法に準拠して耐水性を評価した。さらに、市販のポリビニルアセテート製品（長春石油化学（株）製品、商品番号AE-150）についても同様に測定し比較した。

【0035】

その結果を表1に合わせて示す。

30

【0036】

【実施例2】

ビニルトリメトキシシランに替えて、ビニルトリイソプロポキシシランを使用した以外は実施例1と同様にして本発明のポリビニルアセテート乳化液を調製し、実施例1と同様に製品の物性を測定した。

その結果を表1に合わせて示す。

【0037】

【表1】

表1

	粘度 (cps)	固形分 (%)	pH	耐水性
実施例1	15,000	52	5.1	>D3
実施例2	13,000	52.2	4.9	>D3
市販品	11,400	50.2	5.0	>D2

40

【0038】

【実施例3~6】

ビニルトリメトキシシランに替えて、ビニルトリイソプロポキシシランを使用し、ビニルアセテート単量体/ビニルトリイソプロポキシシラン単量体との重量比をそれぞれ924/40、884/80、864/100と824/140（順に、実施例3~6）に替え

50

た以外は、実施例 1 と同様にして本発明の耐水性を付与可能なポリビニルアセテート乳化液を調製し、実施例 1 と同様にしてその物性を測定した。

【0039】

その結果を表 2 に示す。

【0040】

【表 2】

表 2

	粘度 (cps)	固形分 (%)	pH	耐水性
実施例 3	11,000	52.2	4.9	>D3
実施例 4	12,400	51.2	5.0	>D3
実施例 5	15,000	51.6	4.8	>D3
実施例 6	14,000	51.8	4.8	>D3

10

【0041】

< 試験例 1 >

実施例 1 で得たポリビニルアセテート乳化液、市販のポリビニルアセテート製品 A (長春石油化学(株)製品、製品番号 AE-950) と市販のポリビニルアセテート製品 B (長春石油化学(株)製品、製品番号 AE-150) を用い、CNS 1349 に記載の方法に準拠し、塗布量約 10 g/m^2 で合板上に塗布し、 1 kg/cm^2 の圧力で 110、15 ~ 48 時間圧合した後、常温にもどした。さらに CNS 1349 に記載の方法により第二種合板測定浸水剥離長さ と粘着ずりを測定した。

20

【0042】

その結果を表 3 に示す。

【0043】

【表 3】

表 3

粘着剤	実施例 1	市販品 A	市販品 B
浸水剥離長さ (mm) ※	0	15	26
粘着ずり (kgf/cm^2) ※※	7.2	1.5	0.5
評価	合格	不合格	不合格

30

※ 浸水剥離長さ：上記合板試片を 70°C の水中に 2 時間浸漬した後、 60°C で 3 時間乾燥し、CNS 1349 に記載の方法によりその剥離長さを測定し、剥離長さ $< 25 \text{ mm}$ を合格と評価した。

※※ 粘着ずり：上記合板試片を 60°C の水中に 3 時間浸漬した後常温にもどし、CNS 1349 に記載の方法により、湿潤下でずり応力を測定し、ずり応力 $> 6 \text{ kgf/cm}^2$ を合格と評価した。

40

【0044】

< 試験例 2 >

実施例 1 で得たポリビニルアセテート乳化液とイソシアン酸エステル粘着剤とを 85 : 15 の重量比で混合した組成物 A を調製し、別に実施例 1 で得た耐水性ポリビニルアセテート共重合体乳化液と尿素樹脂粘着剤とを 85 : 15 の重量比で混合した組成物 B を調製した。実施例 1 のポリビニルアセテート乳化液、組成物 A、組成物 B、および尿素樹脂粘着剤をそれぞれ実施例 1 に記載の方法で同様に測定した。

50

【0045】

その結果を表4に合わせて示す。

【0046】

【表4】

表4

粘着剤	実施例 1	組成物A	組成物B	尿素樹脂粘着剤
浸水剥離長さ (mm) ※	0	0	0	0
粘着ずり (kgf/cm ²) ※※	7.2	7.5	9.5	8.5
評価	合格	合格	合格	合格

※と※※ 表3と同様な意味を示す。

【0047】

上記の結果より、本発明の耐水性を付与可能なポリビニルアセテート乳化液を木質材料の粘着剤として用いた場合、優れた粘着性と耐水性を示すことが明らかである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 123/14	C 0 9 J 123/14	
C 0 9 J 131/04	C 0 9 J 131/04	
C 0 9 J 161/24	C 0 9 J 161/24	
C 0 9 J 175/04	C 0 9 J 175/04	
C 0 9 J 183/00	C 0 9 J 183/00	

(72)発明者 范 淦 達

台湾苗栗市福安里福星 2 4 6 號

F ターム(参考) 4F070 AA28 GA01 GB06

4J002 BF021 BF031 CM002 DE026 GH02 HA07

4J011 KA16 KB02 KB04 KB09

4J040 DA111 DE021 EB112 EF262 GA29 JA03 LA07 MA08