(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3565941号
(P3565941)
(45)発行日　平成16年9月15日(2004.9.15)　(24)登録日　平成16年6月18日(2004.6.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 33/06	C08L 33/06
C08K 3/30	C08K 3/30
C08K 5/07	C08K 5/07
C08K 5/24	C08K 5/24
// C09D 7/02	C09D 7/02

請求項の数 2　(全 10 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-84429
(22)出願日　平成7年3月7日(1995.3.7)
(65)公開番号　特開平8-239481
(43)公開日　平成8年9月17日(1996.9.17)
審査請求日　平成14年2月7日(2002.2.7)

(73)特許権者　597164194
クラリアント　インターナショナル　リミテッド
スイス国、ツェーハー－４１３２、ムッテンツ　１、　ロートハウスシュトラーセ　６１
(74)代理人　100064285
弁理士　佐藤　一雄
(74)代理人　100067079
弁理士　小野寺　捷洋
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100094640
弁理士　紺野　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】着色が改良された室温架橋性アクリル系樹脂エマルジョン組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）　（ａ）アセトセチル基含有（メタ）アクリル酸エステルを少なくとも１重量％以上共重合した濃度３０～６０％のアクリル樹脂水性分散体１００重量部
（ｂ）亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩から選ばれた１種以上　０．１～５．０重量部からなるアクリル系樹脂エマルジョンに
（Ｂ）　（Ａ）に含有されるアセトアセチル基１ｍｏｌに対し水溶性ヒドラジン誘導体を０．０５～１．０ｍｏｌ配合したことを特徴とする室温架橋性合成樹脂エマルジョン組成物。
【請求項２】
エマルジョン粒子の沈降防止剤として水溶性カルボニル化合物を添加した、請求項１に記載された室温架橋性合成樹脂エマルジョン。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は室温で架橋することが出来るアクリル系樹脂エマルジョンに関する。
【０００２】
【従来の技術】
アセトアセチル基を含有するアクリルエマルジョンに水溶性ヒドラジンを配合し、室温で架橋して、耐溶剤性、耐水性、耐熱性等の物性を改善することは知られていた。例えば、

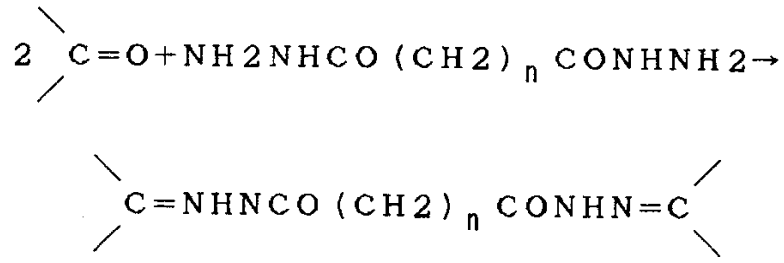
ＵＳ３，３４５，３３６Ａにも記載されている。しかし、このエマルジョンは保存中にアセトアセチル基とヒドラジノ基が反応し、経時的にエマルジョンが赤く着色したりする欠点を有していた。
特公昭６１－６８６１や特公昭５８－２０９９１等では、カルボニル基を有するエマルジョンにヒドラジン誘導体を配合した一液架橋性のエマルジョンが開示されている。これらの明細書中にはアセトアセチル基を有するモノマーもカルボニル基を含有するエマルジョンを構成する成分の１つとして記載されているが、この場合もアセトアセチル基を含有するエマルジョンを使用する限り着色の問題は避けられなかった。
エマルジョンが着色するとそれを乾燥したフイルムも同様に着色する。そのため、こうした着色エマルジョンで塗料を作成すると白色の塗料を作成できないだけでなく、有色塗料でも変色の原因となって商品価値を失う。塗料化せずそのまま基材に塗工するクリヤーコーティングでも変色の原因となったりして商品価値を失う問題が生ずる。

【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は経時的に安定で着色の発生しない室温架橋性合成樹脂エマルジョンを提供する。

【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明によれば、
（Ａ）　（ａ）アセトセチル基含有（メタ）アクリル酸エステルを少なくとも１重量％以上共重合した濃度３０～６０％のアクリル樹脂水性分散体１００重量部（ｂ）亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩から選ばれた１種以上　０．１～５．０重量部からなるアクリル系樹脂エマルジョンに、
（Ｂ）（Ａ）に含有されるアセトアセチル基１ｍｏｌに対し水溶性ヒドラジン誘導体を０．０５～１．０ｍｏｌ配合したことを特徴とする室温架橋性合成樹脂エマルジョン組成物が提供される。
また、本発明の好ましい態様によれば、前記室温架橋性合成樹脂エマルジョン組成物に、エマルジョン粒子の沈降防止剤として水溶性カルボニル化合物を添加した室温架橋性合成樹脂エマルジョンである。

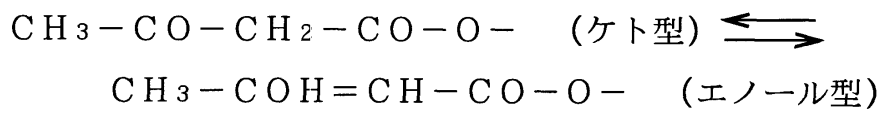
【０００５】
【作用】
本発明の作用を説明するためにまず、アセトアセチル基を含有するエマルジョンの着色理由について具体的に説明する。特公昭６１－６８６１や特公昭５８－２０９９１の実施例にはカルボニル基付与モノマーとしてダイアセトンアクリルアミド（ＤＡＡＭ）が使用されている。この場合の反応機構は、

【０００６】
【化１】

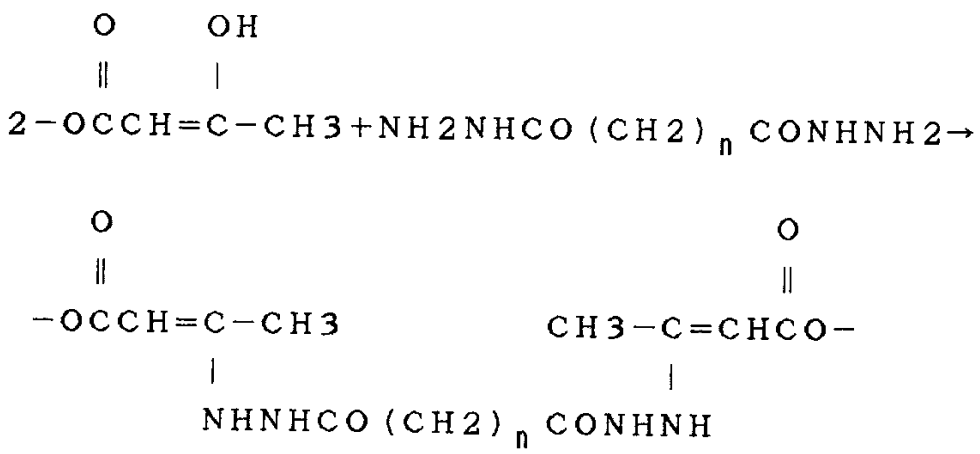


【０００７】
である。
一方、アセトアセチル基を有するモノマーとしてアセトアセトキシエチルクリレート（ＡＡＥＭ）を使用した場合、ＡＡＥＭは下記の通りの互換異性体であって、ヒドラジノ基とアセトアセチル基はその中の

【０００８】
【化２】



【０００９】
エノール型の方が反応すると考えられる。したがって、その反応機構は、
【００１０】
【化３】



【００１１】
で、αβ不飽和カルボン酸に付加するマイケル付加型の反応と考えられる。
【００１２】
ＡＡＥＭを共重合したエマルジョンにヒドラジン誘導体を配合したエマルジョンは着色する。そして着色はｐＨが７より高いとより加速される傾向にあった。その理由は、両者の反応機構の差にあって、アセトアセチル基とヒドラジン誘導体との反応生成物には共鳴構造が生じることが原因と考えられる。
エマルジョンに着色が発生するとそれを乾燥したフイルムも着色し商品価値を損ねるという問題が発生する。
【００１３】
本発明者らはアセトアセチル基含有（メタ）アクリル酸エステルを共重合したアセトアセチル基含有アクリル酸樹脂エマルジョンにヒドラジン誘導体を配合した場合に生ずる着色の防止方法を検討した。その結果、ヒドラジン誘導体と反応して赤く着色した成分は水相に存在して樹脂と分離可能であることをつきとめた。従って、ヒドラジン誘導体と反応して赤く着色するのは樹脂中のアセトアセチル基ではなく、水相に存在する物質に含まれるアセトアセチル基であって、アセトアセチル基を含有する未反応のモノマー、あるいはアセトアセチル基を含有する重合中に生じた分解物が原因と考えられる。
本発明者らはさらに亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩から選んだ１または２以上の添加が着色防止に有効であること、そしてそれらを添加しても樹脂中のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体との反応は阻害されないことを見いだし本発明を完成した。その理由はこれらは水相中に存在するアセトアセチル基含有物質と選択的に反応して着色の原因となるアセトアセチル基含有物質とヒドラジン誘導体との反応を防止することにあると考えている。
【００１４】
アセトアセチル基とヒドラジノ基の反応もＤＡＡＭのケト基とヒドラジノ基との反応と同様に、水が存在すると反応は抑制され、エマルジョンは安定である。しかし、もし反応が

生じると反応粒子が沈降する問題を生ずる。本発明のエマルジョンは使用直前にヒドラジン誘導体が配合される場合や、予めヒドラジン誘導体を配合した一液型のエマルジョンとして使用される場合もある。ヒドラジン誘導体の分解を避けるためには前者の使用方法が望ましい。後者の使用方法でヒドラジン誘導体を配合したエマルジョンが長期保存されたりすると、エマルジョンの粒子が沈降する場合がある。このような粒子の沈降の危険を防止するために、本発明のエマルジョン組成物にさらに水溶性カルボニル化合物を配合すると、粒子の沈降防止に有効である。その添加量は１０重量部以下が望ましい。１０重量部より多くなるとかえってエマルジョンの安定性が損なわれたり、乾燥後に生ずる樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体との反応が抑制されたりする。

【００１５】

水溶性カルボニル化合物としては、アセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、イソプロピルメチルケトン、ブチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、ピナコロン、ジエチルケトン、ブチロイン、ジイソプロピルケトン、メチルビニルケトン、アセトインなどが挙げられる。

【００１６】

本発明に使用されるアセトアセチル基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルクロトナート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、アセトアセトキシプロピルメタクリレート、アセトアセトキシプロピルクロトナート、２－シアノアセトアセトキシエチルメタクリレート等がある。これらのうち、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレートが好適に使用される。その使用量は、全単量体に対し少なくとも１重量％である。１重量％より少ないと架橋による効果がでない。

【００１７】

アセトアセチル基含有（メタ）アクリル酸エステルと共重合させる他の単量体としては、（メタ）アクリル酸の炭素数１～１３のアルキルエステル（例えば（メタ）アクリル酸メチル、エチル、イソプロピル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、２エチルヘキシル、ラウリル、シクロヘキシル等のエステル）、グリシジルメタクリレート、グリコール類のジ（メタ）アクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物（例えばスチレン）、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸等のエチレン不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸アミドのＮ－アルキル及び／またはＮ－アルキロール誘導体、不飽和スルホン酸またはその塩、ヒドロキシル基含有不飽和単量体の１または２以上が使用できる。

また、アルキル基の炭素数１４以上の（メタ）アクリル酸エステルは疎水性が強く乳化重合は難しいが、少量で共重合できる範囲であれば使用できる。

これら単量体を重合して得たアクリル系樹脂水性分散体は３０～６０重量％の濃度のものが好適に使用される。

【００１８】

本発明で使用する亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩の配合量は、アクリル系樹脂水性分散体の固形分１００重量部に対し０．１～５．０重量部である。

０．１重量部より少ないと着色防止効果が充分でなく、５．０重より多いと耐水性が悪くなる。好ましくは、０．５～２．０重量部である。

【００１９】

本発明に用いる水溶性ヒドラジン誘導体としては、分子中に２個以上のヒドラジノ基を有する水溶性の化合物である。炭素数が２～１０個の飽和脂肪族ジカルボン酸から誘導されるジヒドラジド化合物が好適に使用され、例えばシュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド等が挙げられる。さらに環状構造を有する水溶性のジヒドラジド化合物である１，３－ビス（ヒドラジノカルボエチル）－５－イソプロピルヒダントイン、１分子中に２個以上のヒドラジノ基を有するポリアクリル酸ジヒドラジド、炭酸ヒドラジンも好適に使用される。

その使用量は、エマルジョン中のアセトアセチル基１ｍｏｌに対し０．０５～１．０ｍｏｌである。０．０５ｍｏｌより少ないと架橋の効果がでない。１．０ｍｏｌより多いと、未反応の水溶性ヒドラジン誘導体が造膜後のフイルムに残留するため耐水性が悪くなる。

【００２０】

【実施例】

次に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

【００２１】

実施例１

温度計、撹拌機、還流冷却機及び滴下ロートを備えた内容積５００ｍｌの四ツ口フラスコの中で次の組成の溶液を調整した。

ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル系乳化剤	０．６重量部
脱イオン水	１０４．８重量部

別の容器に下記の組成を加え、撹拌混合し乳化単量体組成物を作成した。

メタクリル酸メチル	６５．０重量部
アクリル酸ブチル	５９．０重量部
アセトアセトキシエチルメタクリレート	９．８重量部
ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル系乳化剤	５．９重量部
脱イオン水	３９．０重量部

乳化単量体組成物の５重量％を前記反応容器に加え、撹拌しながら８０℃まで加熱し、濃度５％過硫酸カリウム８重量部のうちの約２０％を加え乳化重合を開始した。残りの乳化単量体組成物の９５重量％と５％過硫酸カリウム８０重量％を３時間にわたって滴下重合を行い、アセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョンを得た。

得られたアセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョン１００重量部に対し、１０％のアンモニア水を添加しｐＨ８に調整した後、１０％重亜硫酸ナトリウムを１０重量部を加えて撹拌混合した。次に水溶性のヒドラジン誘導体として１０％アジピン酸ジヒドラジド水溶液を３．６重量部を加えて撹拌混合し、濃度４０％、粘度３０ｃｐｓ、ｐＨ８．１の室温架橋性合成樹脂エマルジョンを得た。これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋は次のように試験した。

着色の有無：室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを完全密閉のガラス瓶の中で室温・１カ月間保存し、着色の有無を目視にて観察した。

○：着色なし（乳白色）

×：着色有り

ヒドラジン誘導体の反応による樹脂の架橋：乾燥皮膜を室温・７日間の条件下で作成し、トルエン溶液に７日間浸漬し、皮膜のトルエン溶出率（％）を算出した。

皮膜のトルエン溶出率（％）＝（（ＷＡ＝ＷＢ）／ＷＡ）×１００

ＷＡ：トルエン浸漬前の乾燥皮膜の重量（％）

ＷＢ：トルエン浸漬後の乾燥皮膜の重量（％）

結果は表１に記載した。重亜硫酸ナトリムを添加した系では、樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ１２％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００２２】

【表１】

		実施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
樹脂組成%	メタクリル酸メチル	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6	48.6
	アクリル酸ブチル	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1
	アセトアセトキシエチルメタクリレート	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	7.3	7.3	3.0	3.0
混合重量部組成	エマルジョン	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	10%重亜硫酸ナトリウム	10	20	50	20	20	10	20	50	20	20	—	—	—	—
	10%アセトン	—	—	—	—	25	—	—	—	—	25	—	—	—	—
	10%アジピン酸ジヒドラジド	3.6	3.6	3.6	7.2	3.6	3.6	3.6	3.6	7.2	3.6	—	3.6	—	3.6
アジピン酸ジヒドラジド／アセトアセトキシエチルメタクリレート（モル比）		0.3	0.3	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.3	—	0.3	—	0.3
樹脂組成物の着色		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
皮膜のトルエン溶出率（%）		12	8	10	8	10	20	25	22	20	25	溶解	12	溶解	18

【００２３】
実施例２
実施例１と同様な方法で得られたアセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョン１００重量部に対し、１０％重亜硫酸ナトリウム２０重量部を加えて撹拌混合した以外は実施例１と同等な方法で作成し、室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを得た。
これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。重亜硫酸ナトリウムを添加した系では、樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ８％であった。このこ

とから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００２４】

実施例３

実施例１と同様な方法で得られたアセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョン１００重量部に対し、１０％重亜硫酸ナトリウム５０重量部を加えて撹拌混合した以外は実施例１と同等な方法で作成し、室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを得た。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。重亜硫酸ナトリウムを添加した系では、樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ１０％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００２５】

実施例４

実施例１と同様な方法で得られたアセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョン１００重量部に対し、１０％重亜硫酸ナトリウム２０重量部、１０％アジピン酸ジヒドラジド水溶液を７．２重量部を加えて撹拌混合した以外は実施例１と同等な方法で作成し、室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを得た。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。重亜硫酸ナトリウムを添加した系では、樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ８％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００２６】

実施例５

実施例１と同様な方法で得られたアセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョン１００重量部に対し、１０％重亜硫酸ナトリウム２０重量部、１０％アセトン水溶液を２５重量部を加えて撹拌混合した以外は実施例１と同等な方法で作成し、室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを得た。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。重亜硫酸ナトリウムを添加した系では、樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ１０％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。さらに３ヶ月間の室温での保存安定性も良好であった。

【００２７】

実施例６

実施例１の乳化単量体組成物の内、アセトアセトキシエチルメタクリレートを４．０重量部用いた以外は同様な方法で行い、室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを得た。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。重亜硫酸ナトリウムを添加した系では、樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ２０％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００２８】

実施例７

実施例６と同様な方法で得られたアセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョン１００重量部に対し、１０％重亜硫酸ナトリウム２０重量部を加えて撹拌混合した以外は実施例６と同等な方法で作成し、室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを得た。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。重亜硫酸ナトリウムを添加した系では、樹

脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ２５％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００２９】

実施例８

実施例６と同様な方法で得られたアセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョン１００重量部に対し、１０％重亜硫酸ナトリウム５０重量部を加えて撹拌混合した以外は実施例６と同等な方法で作成し、室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを得た。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。重亜硫酸ナトリウムを添加した系では、樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ２２％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００３０】

実施例９

実施例６と同様な方法で得られたアセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョン１００重量部に対し、１０％重亜硫酸ナトリウム２０重量部、１０％アジピン酸ジヒドラジド水溶液を７．２重量部を加えて撹拌混合した以外は実施例１と同等な方法で作成し、室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを得た。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。重亜硫酸ナトリウムを添加した系では、樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ２０％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００３１】

実施例１０

実施例６と同様な方法で得られたアセトアセチル基含有合成樹脂水性エマルジョン１００重量部に対し、１０％重亜硫酸ナトリウム２０重量部、１０％アセトン水溶液を２５重量部を加えて撹拌混合した以外は実施例１と同等な方法で作成し、室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンを得た。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。重亜硫酸ナトリウムを添加した系では、樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ２５％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。さらに３ヶ月の室温での保存安定性も良好であった。

【００３２】

比較例１

実施例１で得られた室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンから重亜硫酸ナトリウムとアジピン酸ジヒドラジドを除いたものを用いた。これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ、フイルムはすべて溶解した。

【００３３】

比較例２

実施例１で得られた室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンから重亜硫酸ナトリウムを除いたものを用いた。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。１ヶ月放置後の樹脂エマルジョンの着色は

ピンク色が観察された。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ１２％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００３４】

比較例３

実施例６で得られた室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンから重亜硫酸ナトリウムとアジピン酸ジヒドラジドを除いたものを用いた。これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。樹脂エマルジョンの着色は１ヶ月放置しても観察されなかった。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ、フイルムはすべて溶解した。

【００３５】

比較例４

実施例６で得られた室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンから重亜硫酸ナトリウムを除いたものを用いた。

これらの室温架橋性アクリル樹脂エマルジョンの着色の有無とヒドラジン誘導体との反応による樹脂の架橋結果について表１に示した。１ヶ月放置後の樹脂エマルジョンの着色はピンク色が観察された。また室温で７日間放置したフイルムをトルエンに７日間浸漬した後の溶出率を測定したところ１８％であった。このことから樹脂のアセトアセチル基とヒドラジン誘導体の反応が確認された。

【００３６】

【発明の効果】

本発明は保存中にゲル化を生ずることもなく、室温で架橋して耐溶剤性、耐水性、耐熱性等の物性が改善された効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] ＦＩ
Ｃ０９Ｄ 133/06 Ｃ０９Ｄ 133/06

(72)発明者 深沢 裕二
静岡県小笠郡大東町千浜３３３０番地 ヘキスト合成株式会社 静岡研究所内
(72)発明者 柳瀬 章順
静岡県小笠郡大東町千浜３３３０番地 ヘキスト合成株式会社 静岡研究所内

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開平０７－２３８２０３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０９１１２４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08J 3/03- 3/075
C08L 33/06- 33/12
C09D133/06-133/12