

(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2010-280863

(P2010-280863A)

(43) 公開日 平成22年12月16日(2010.12.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 29/00 (2006.01)	CO8L 29/00	4J002
CO8K 3/18 (2006.01)	CO8K 3/18	4J100
CO8F 216/06 (2006.01)	CO8F 216/06	
CO8F 8/12 (2006.01)	CO8F 8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-137107 (P2009-137107)	(71) 出願人	000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
(22) 出願日	平成21年6月8日(2009.6.8)	(72) 発明者	渋谷 光夫 大阪府大阪市北区大淀中1丁目1番88号 日本合成化学工業株式会社内
		(72) 発明者	斎藤 昌宏 大阪府大阪市北区大淀中1丁目1番88号 日本合成化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 BE021 DE056 DE066 DE076 DE086 DE226 DE236 DE256 FD200 FD206 GJ00 GQ00 4J100 AD02P AD11Q CA03 CA04 DA01 DA09 DA39 HA09 HB39 HC09 HD04 HE05 JA01 JA43

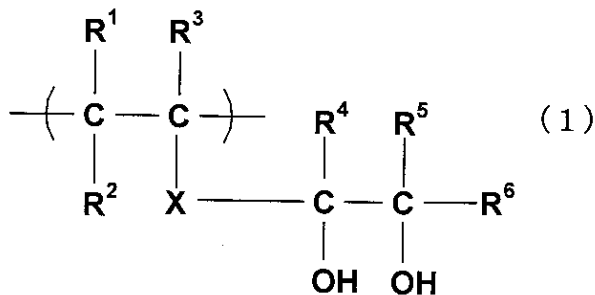
(54) 【発明の名称】 アルカリ性水溶液組成物、およびそれを含有する表面処理用塗工液

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ性化合物とポリビニルアルコール系樹脂を含有するアルカリ性水溶液組成物であって、粘度安定性と乾燥皮膜の水溶性に優れ、ケン化処理用塗工液として好適なアルカリ性水溶液組成物を提供すること。

【解決手段】 アルカリ性化合物(A)と下記一般式で表わされる構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂(B)を含有する。

【化1】



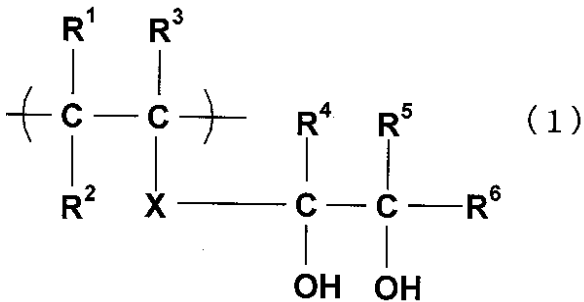
[式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、Xは単結合または結合鎖を示し、R⁴、R⁵、及びR⁶はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ性化合物と、下記一般式(1)で表される構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とするアルカリ性水溶液組成物。

【化 1】



10

[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、 X は単結合または結合鎖を示し、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

【請求項 2】

請求項 1 記載のアルカリ性水溶液を含有することを特徴とする表面処理用塗工液。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ性化合物とポリビニルアルコール系樹脂を含有するアルカリ性水溶液組成物、およびそれを含有する表面処理用塗工液に関するものであって、特に、粘度安定性に優れたアルカリ性水溶液組成物、およびそれを含有する表面処理用塗工液に関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂などの有機材料や、金属などの無機材料からなる成形体の表面改質のため、アルカリ性化合物を用いた表面処理が広く行われている。

30

その目的・機構は、改質される素材によって異なるが、例えば、エステル結合を有する樹脂の場合、アルカリ性化合物で処理することで加水分解(ケン化)反応が進行し、結合の切断による低分子量化、あるいはエステル基の水酸基への変換などによって、表面性状を大きく変化させることが可能である。

【0003】

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体(以下、エチレン-酢酸ビニル共重合体をEVAと略記する。)は、耐水性、防湿性に優れることから、各種電子材料の封止剤、特に、透明性が求められる太陽電池の封止剤として好適に用いられている。(例えば、特許文献1参照。)

40

しかしながら、EVAは疎水性であることから、太陽電池の透明保護部材として用いられるガラスとの親和性に乏しく、両者を積層させた場合、密着性不足により、空隙が生じる場合があった。

かかる問題の改善策として上述の方法が有効であり、EVAの表面を低級アルコール、アルカリ、および溶媒からなる混合液中でケン化処理し、EVAの表面を親水性に改質する方法が知られている。(例えば、特許文献2参照。)

【0004】

しかしながら、アルカリ溶液中で太陽電池を封止した後のEVA表面をケン化する場合、ケン化反応が完了するまで液中に浸漬しておく必要があり、また、加熱が必要な場合にはアルカリ溶液ごと加熱する必要があるため、製造コストの面で不利であり、さらに、ケ

50

ン化すべき面以外の面、あるいは内部までケン化され、EVAの特性を損なう可能性があった。

かかる問題点を解決するには、ケン化すべき面のみにはアルカリ溶液を塗工し、その後、加熱する方法が望ましいが、かかる方法に用いられるアルカリ溶液には良好な塗工性、すなわち、EVAなどの基材表面に対する良好な親和性と、均一に塗工され、表面にとどまるためのある程度の粘性が必要である。

【0005】

かかる特性を満たす塗工液として、粘性付与剤としてポリビニルアルコール系樹脂（以下、ポリビニルアルコールをPVAと略記する。）を配合したアルカリ性水溶液が有効である。これは、PVA系樹脂が耐アルカリ性を有し、重合度と濃度をコントロールすることによって、塗工液として好適な粘度を容易に与えることができ、さらに、水溶性樹脂であることから、ケン化反応が終了した後、アルカリ性化合物とともに水洗除去することが可能であることによるものである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平9-153635号公報

【特許文献2】特開2004-256796号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

しかしながら、PVA系樹脂とアルカリ性化合物を含有する水溶液は、経時で増粘しやすく、最終的にはゲル化してしまう場合があり、かかる水溶液を用いた表面処理用塗工液は、ポットライフが短く、連続塗工時の性状変化により、安定して均一な塗工がなされず、ケン化ムラが発生するという問題点があった。また、かかる水溶液を塗工、乾燥して得られた皮膜は、低温の水では容易に溶解せず、温水や熱水を用いる必要である。

これは、PVAがアルカリ性水溶液中でケン化反応が進行し、極めて高ケン化度のPVAとなって結晶化しやすい状態になることと、通常、水溶液中のPVAは、その周辺に水和層が形成されることによって、結晶化が抑制されているが、アルカリ性化合物、例えばアルカリ金属水酸化物などのイオンがかかる水和層を破壊し、PVA系樹脂の結晶化を促進するためであると推測される。

30

【0008】

すなわち本発明は、各種素材に対するアルカリ性表面処理用塗工剤として好適な、アルカリ性化合物とPVA系樹脂を含有するアルカリ性水溶液組成物であって、粘度安定性に優れ、乾燥皮膜の水溶性に優れるアルカリ性水溶液組成物の提供を目的とするものである。

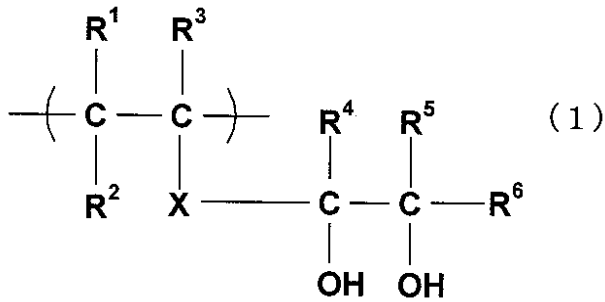
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記事情に鑑み、鋭意検討した結果、PVA系樹脂とアルカリ性化合物を含有するアルカリ性水溶液において、かかるPVA系樹脂として一般式(1)で表される構造単位を有するPVA系樹脂を用いることによって、本発明の目的、すなわち、粘度安定性に優れ、乾燥皮膜の水溶性に優れ、表面処理用塗工液として好適なアルカリ性水溶液が得られることを見出し、本発明を完成した。

40

【化 1】



10

[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、 X は単結合または結合鎖を示し、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

【0010】

本発明で用いられる特定構造のPVA系樹脂は、側鎖の立体障害によって結晶化を抑制し、さらにアルカリ性化合物などのイオンによる、水中でPVA系樹脂周辺に形成された水和層の破壊を抑制することにより、水中で安定してPVA系樹脂を存在させることができ、結晶化による増粘をおこさないものと推測される。

【発明の効果】

20

【0011】

本発明のアルカリ性水溶液組成物、および、かかるアルカリ性水溶液組成物を用いたケン化処理用塗工液は、使用中、あるいは保存中の粘度変化が小さいことから、ポットライフが長く、保存安定性が良好であり、さらに、連続して塗工を行う際に均一な塗工が可能であることから、性状の均一性が高い表面処理物が得られるものである。特に、EVAなどのエステル基を有する樹脂に対し、その表面をケン化処理する際の表面処理液として好適である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、これらの内容に特定されるものではない。

30

【0013】

本発明のアルカリ性水溶液組成物は、アルカリ性化合物（A）と特定の構造単位を有するPVA系樹脂を含有するものである。

以下、各順に説明する。

【0014】

〔アルカリ性化合物（A）〕

まず、本発明に用いられるアルカリ性化合物（A）について説明する。

かかるアルカリ性化合物（A）としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化バリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩、等を挙げることができる。

40

特に少量で強アルカリ性の水溶液が得られる点からアルカリ金属水酸化物、およびアルカリ土類金属水酸化物が好ましく、さらに水溶性に優れる点からアルカリ金属水酸化物が最も好ましく用いられる。

【0015】

本発明の水溶液組成物中に含有されるアルカリ性化合物の含有量は、その目的に応じて適宜選択することが可能であるが、通常は1～30重量%、特に3～20重量%、実用的

50

には5～15重量%の範囲が好ましく用いられる。

かかるアルカリ性化合物の含有量が少なすぎると、表面処理用塗工液とした場合に、十分な表面処理機能を発現することが困難になったり、処理に長時間、あるいは高温の条件を要したりする場合がある。逆に、アルカリ性化合物の含有量を上述の範囲より増やしたとしても、それに見合う効果の向上が認められにくく、経済的に好ましくない。

【0016】

〔PVA系樹脂(B)〕

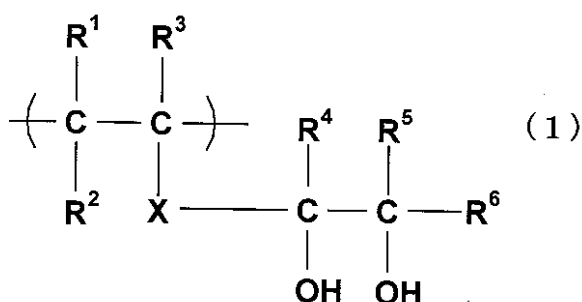
次に、本発明で用いられるPVA系樹脂(B)について説明する。

本発明のアルカリ性水溶液組成物に用いられるPVA系樹脂は、下記一般式(1)で示される構造単位を有するもので、一般式(1)におけるR¹、R²、及びR³はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、Xは単結合または結合鎖を示し、R⁴、R⁵、及びR⁶はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示すものである。

10

【0017】

【化2】

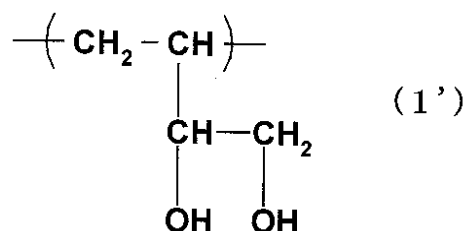


20

【0018】

特に、一般式(1)で表わされる1,2-ジオール構造単位中のR¹～R³、及びR⁴～R⁶がすべて水素原子であり、Xは単結合であるものが最も好ましく、下記一般式(1')

【化3】



30

【0019】

なお、かかる一般式(1)で表わされる構造単位中のR¹～R³、及びR⁴～R⁶は、樹脂特性を大幅に損なわない程度の量であれば有機基であってもよく、その有機基としては特に限定されないが、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましく、その有機基は、必要に応じて、ハロゲン基、水酸基、エステル基、カルボン酸基、スルホン酸基等の置換基を有していてもよい。

40

【0020】

また、一般式(1)で表わされる1,2-ジオール構造単位中のXは熱安定性の点や高温下/酸性条件下での構造安定性の点で単結合であるものが最も好ましいが、本発明の効果を阻害しない範囲であれば結合鎖であってもよく、かかる結合鎖としては特に限定されないが、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、フェニレン、ナフチレン等の炭化水素(これらの炭化水素はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン等で置換されていても良い)の他、-O-、-(CH₂O)_m-、-(OCH₂)_m-、-(CH₂O)_mCH₂-、-CO-、-COCO-、-CO(CH₂)_mCO-、-CO(C₆H₄)CO-、-S-、-CS-

50

、 - SO -、 - SO₂ -、 - NR -、 - CONR -、 - NRCO -、 - CSNR -、 - NRCS -、 - NRNR -、 - HPO₄ -、 - Si(OR)₂ -、 - OSi(OR)₂ -、 - OSi(OR)₂O -、 - Ti(OR)₂ -、 - OTi(OR)₂ -、 - OTi(OR)₂O -、 - Al(OR) -、 - OAl(OR) -、 - OAl(OR)O -、等 (Rは各々独立して任意の置換基であり、水素原子、アルキル基が好ましく、またmは自然数である)が挙げられる。中でも製造時あるいは使用時の安定性の点で炭素数6以下のアルキレン基、特にメチレン基、あるいは - CH₂OCH₂ - が好ましい。

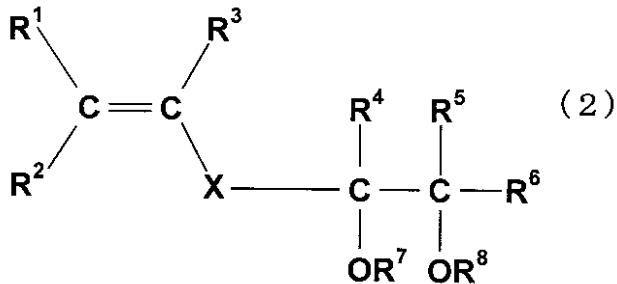
【0021】

本発明で用いられるPVA系樹脂の製造法は、特に限定されないが、(i)ビニルエステル系モノマーと下記一般式(2)で示される化合物との共重合体をケン化する方法や、(ii)ビニルエステル系モノマーと下記一般式(3)で示される化合物との共重合体をケン化及び脱炭酸する方法や、(iii)ビニルエステル系モノマーと下記一般式(4)で示される化合物との共重合体をケン化及び脱ケタール化する方法が好ましく用いられる。

10

【0022】

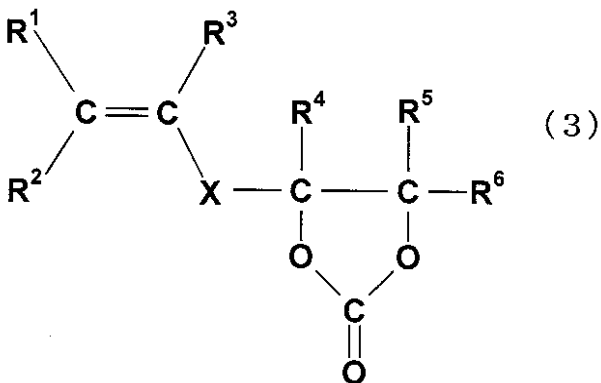
【化4】



20

【0023】

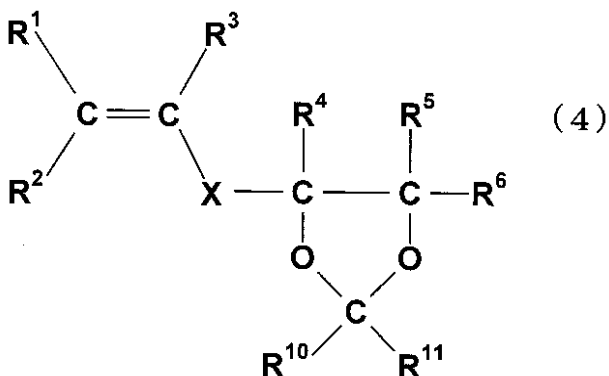
【化5】



30

【0024】

【化6】



40

50

【0025】

上記一般式(2)、(3)、(4)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、いずれも一般式(1)の場合と同様である。また、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して水素原子または R^9-CO- (式中、 R^9 はアルキル基である)である。 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立して水素原子または有機基である。

【0026】

(i)、(ii)、及び(iii)の方法については、例えば、特開2006-95825に説明されている方法を採用できる。

なかでも、共重合反応性および工業的な取り扱い性に優れるという点から、(i)の方法において、一般式(2)で表わされる化合物として3,4-ジアシロキシ-1-ブテンを用いることが好ましく、さらに3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが好ましく用いられる。

なお、ビニルエステル系モノマーとして酢酸ビニルを用い、これと3,4-ジアセトキシ-1-ブテンを共重合させた際の各モノマーの反応性比は、 r (酢酸ビニル) $=0.710$ 、 r (3,4-ジアセトキシ-1-ブテン) $=0.701$ 、であり、これは(ii)の方法で用いられる一般式(3)で表される化合物であるビニルエチレンカーボネートの場合の、 r (酢酸ビニル) $=0.85$ 、 r (ビニルエチレンカーボネート) $=5.4$ 、と比較して、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが酢酸ビニルとの共重合反応性に優れることを示すものである。

【0027】

また、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンの連鎖移動定数は、 C_x (3,4-ジアセトキシ-1-ブテン) $=0.003(65)$ であり、これはビニルエチレンカーボネートの場合の、 C_x (ビニルエチレンカーボネート) $=0.005(65)$ や、(iii)の方法で用いられる一般式(4)で表される化合物である2,2-ジメチル-4-ビニル-1,3-ジオキサランの場合の C_x (2,2-ジメチル-4-ビニル-1,3-ジオキサラン) $=0.023(65)$ と比較して、重合度が上がりにくくなったり、重合速度低下の原因となることがないことを示すものである。

【0028】

また、かかる3,4-ジアセトキシ-1-ブテンは、その共重合体をケン化する際に発生する副生物が、ビニルエステル系モノマーとして多用される酢酸ビニルに由来する構造単位からケン化時に副生する化合物と同一であり、その後処理や溶剤回収系に敢えて特別な装置や工程を設ける必要がなく、従来からの設備を利用出来るという点も、工業的に大きな利点である。

【0029】

なお、上記3,4-ジアセトキシ-1-ブテンは、例えば、WO00/24702に記載の1,3-ブタジエンを出発物質とした合成ルートで製造された製品や、USP5623086、USP6072079に記載の技術によるエポキシブテン誘導体を中間体として製造された製品を入手することができ、また試薬レベルではアクロス社の製品をそれぞれ市場から入手することができる。また、1,4-ブタンジオール製造工程中の副生成物として得られる3,4-ジアセトキシ-1-ブテンを精製して利用することもできる。

また、1,4-ブタンジオール製造工程の中間生成物である1,4-ジアセトキシ-1-ブテンを塩化パラジウムなどの金属触媒を用いた公知の異性化反応することによって3,4-ジアセトキシ-1-ブテンに変換して用いることもできる。また、再公表WO00-24702号公報に記載の有機ジエステルの製造方法に準じて製造することも可能である。

【0030】

なお、(ii)や(iii)の方法によって得られたPVA系樹脂は、ケン化度が低い場合や、脱炭酸あるいは脱アセタール化が不十分な場合には側鎖にカーボネート環あるいはアセタール環が残存する場合があります、その結果、かかるPVA系樹脂を分散剤として用いた水性エマルジョンの粗粒子量が増加する傾向があり、これらの点からも、(i)の方

法によって得られたPVA系樹脂が本用途においては最も好適である。

【0031】

上記ビニルエステル系モノマーとしては、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、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピパリン酸ビニル、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、パーサチック酸ビニル等が挙げられるが、経済的にみて中でも酢酸ビニルが好ましく用いられる。

また上述のモノマー（ビニルエステル系モノマー、一般式（2）、（3）、（4）で示される化合物）の他に、樹脂物性に大幅な影響を及ぼさない範囲であれば、共重成分として、エチレンやプロピレン等の α -オレフィン；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1,2-ジオール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類、およびそのアシル化物などの誘導体；イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル；アクリロニトリル等のニトリル類、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド類、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、AMPS等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩などの化合物、などが共重合されていてもよい。

【0032】

本発明で用いられるPVA系樹脂のケン化度（JIS K6726に準拠して測定）は通常、65～99.9モル%であり、特に80～99.5モル%、さらに90～99.0モル%のものが好ましく用いられる。かかるケン化度が低すぎると水溶性が低下し、本発明の水溶液組成物の作製が困難になる傾向があり、高すぎても溶解に高温、長時間を要する傾向がある。

【0033】

また、PVA系樹脂の平均重合度（JIS K6726に準拠して測定）は通常は200～3000であり、特に300～2800、さらに400～2600のものが好ましく用いられる。かかる平均重合度が小さすぎると塗工液として好適な粘度の水溶液組成物を得るために、多量のPVA系樹脂を要する傾向があり、逆に大きすぎると所望の粘度の水溶液組成物とするにはPVA系樹脂の濃度が小さくなりすぎ、塗工後の乾燥時に多量の水を除く必要がある。

【0034】

PVA系樹脂に含まれる1,2-ジオール構造単位の含有量は通常は0.5～20モル%であり、特に1～10モル%、さらに2～8モル%の範囲にあるものが好ましい。かかる含有量が少なすぎると、本発明の目的である水溶液組成物の粘度安定性が十分に得られなくなる傾向がある。また、含有量が多いものを製造しようとする、重合度が高いものを得ることが困難になる傾向がある。

【0035】

なお、PVA系樹脂中の1,2-ジオール構造単位の含有率は、PVA系樹脂を完全にケン化したものの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（溶媒：DMSO-d₆、内部標準：テトラメチルシラン）から求めることができ、具体的には1,2-ジオール単位中の水酸基プロトン、メチンプロトン、およびメチレンプロトン、主鎖のメチレンプロトン、主鎖に連結する水酸基のプロトンなどに由来するピーク面積から算出すればよい。

【0036】

本発明のアルカリ性水溶液組成物中のPVA系樹脂（B）の濃度は、用いるPVA系樹脂（B）の重合度や、用いる塗工方法によって異なるので、一概には言えないが、通常、0.1～20重量%であり、特に0.5～15重量%、さらに1～10重量%の範囲が好適に用いられる。かかる濃度が高すぎると、塗工液の粘度が高くなり、塗工性が低下したり、乾燥皮膜を洗浄除去する際に、溶け残りが生じる傾向があり、逆に低すぎると所望の厚さの層を得ることが困難になったり、均一な膜厚の塗工が困難になったり、乾燥負荷が高くなったりする傾向がある。

【0037】

〔その他の添加物〕

本発明のアルカリ性水溶液組成物は、アルカリ性化合物(A)と、一般式(1)で表される構造単位を有するPVA系樹脂(B)を含有するものであるが、さらに、本発明の特性を阻害しない範囲であれば、他の添加剤を配合することが可能である。

例えば、基材への濡れ性や塗工膜の乾燥性を制御する目的で、各種水溶性有機溶剤を配合することが可能である。かかる水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、などを挙げることができる。

【0038】

その他の添加剤としては、公知の塗工液に含有されるものとして、無機微粒子、かかる無機微粒子等の分散剤、流動性改良剤、界面活性剤、消泡剤、浸透剤、防腐剤、防黴剤、抗菌剤、などを挙げることができる。

10

【0039】

〔アルカリ性水溶液組成物の製造法〕

本発明のアルカリ性水溶液組成物を製造する方法としては、特に制限されるものではないが、PVA系樹脂(B)を水溶液化する際に加熱する必要があることから、(i)アルカリ性化合物(A)の水溶液にPVA系樹脂(B)を攪拌しながら投入し、攪拌しながら加熱昇温してPVA系樹脂(B)を溶解させる方法；(ii)水にアルカリ性化合物(A)とPVA系樹脂(B)を投入し、攪拌しながら加熱昇温してPVA系樹脂(B)を溶解させる方法；(iii)PVA系樹脂(B)の水溶液を調整し、これにアルカリ性化合物(A)を投入し、攪拌してこれを溶解させる方法、(iv)予めアルカリ性化合物(A)の水溶液とPVA系樹脂(B)の水溶液を調製しておき、それを混合させる方法などを挙げることができる。

20

【0040】

かかる塗工液を支持基材、あるいは既に形成されている層の上に塗工する方法としては、公知の塗工方法を用いることができ、例えば、パーコート法、ロールコート法、エアナイフコート法、ブレードコート法、カーテンコート法、スライドビード法、エクストルージョン法、スクリーン印刷法などの各種印刷法、スピンコート法などを挙げることができる。

その塗工量は、用いた塗工液の濃度から、所望の厚さが得られるように調節すればよい。

30

【0041】

塗工された塗工液を加熱する方法としては、高温の空気中を通過させる方法、ヒートロールに密着させる方法、赤外線加熱、マイクロ波加熱、などを採用することができる。

その乾燥温度は、通常、5～150であり、特に30～120、さらに50～120の範囲が好ましい。また、その乾燥時間としては、通常、0.1～60分、特に0.1～30分、さらに0.2～20分の範囲が好適に用いられる。

【実施例】

【0042】

以下に、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、実施例の記載に限定されるものではない。

40

尚、例中、「部」、「%」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

【0043】

製造例1：PVA系樹脂(B1)

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた反応容器に、酢酸ビニル1500部、メタノール75部、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン180部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリルを0.05モル%（対仕込み酢酸ビニル）投入し、攪拌しながら窒素気流下で温度を上昇させ、重合を開始した。酢酸ビニルの重合率が74%となった時点で、m-ジニトロベンゼンを添加して重合を終了し、続いて、メタノール蒸気を吹き込む方法により未反応の酢酸ビニルモノマーを系外に除去し共重合体のメタノール溶液とした。

50

【 0 0 4 4 】

ついで、上記メタノール溶液をさらにメタノールで希釈し、濃度 3 5 % に調整してニーダーに仕込み、溶液温度を 3 5 に保ちながら、水酸化ナトリウムの 2 % メタノール溶液を共重合体中の酢酸ビニル構造単位および 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテン構造単位の合計量 1 モルに対して 8 ミリモルとなる割合で加えてケン化を行った。ケン化が進行するとともにケン化物が析出し、粒子状となった時点で濾別し、メタノールでよく洗浄して熱風乾燥機中で乾燥し、目的とする P V A 系樹脂 (B 1) を作製した。

【 0 0 4 5 】

得られた P V A 系樹脂 (B 1) のケン化度は、残存酢酸ビニルおよび 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンの加水分解に要するアルカリ消費量にて分析したところ、 9 8 . 8 モル % であった。また、平均重合度は、 J I S K 6 7 2 6 に準じて分析を行ったところ、 1 2 8 0 であった。また、前記構造式 (1) で表される 1 , 2 - ジオール構造単位の含有量は、¹H - NMR (3 0 0 MHz プロトン NMR、d 6 - DMSO 溶液、内部標準物質；テトラメチルシラン、 5 0) にて測定した積分値より算出したところ、 5 . 9 モル % であった。

10

【 0 0 4 6 】

製造例 2 : P V A 系樹脂 (B 2)

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた反応容器に、酢酸ビニル 5 6 0 部、メタノール 4 2 0 部、 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテン 6 9 部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で温度を上昇させ、還流が確認された時点でアゾビスイソブチロニトリルを 0 . 1 4 モル % (対仕込み酢酸ビニル) 投入し、重合を開始した。重合開始から 2 5 分経過した時点で、酢酸ビニル 8 4 0 部、 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテン 1 0 3 部を 8 時間かけて均等に仕込んだ。酢酸ビニルの重合率が 9 2 % となった時点で、 m - ジニトロベンゼンを添加して重合を終了し、続いて、メタノール蒸気を吹き込む方法により未反応の酢酸ビニルモノマーを系外に除去し共重合体のメタノール溶液とした。

20

【 0 0 4 7 】

ついで、上記メタノール溶液をさらにメタノールで希釈し、濃度 5 0 % に調整してニーダーに仕込み、溶液温度を 3 5 に保ちながら、水酸化ナトリウムの 2 % メタノール溶液を共重合体中の酢酸ビニル構造単位および 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテン構造単位の合計量 1 モルに対して 1 0 ミリモルとなる割合で加えてケン化を行った。ケン化が進行するとともにケン化物が析出し、粒子状となった時点で濾別し、メタノールでよく洗浄して熱風乾燥機中で乾燥し、目的とする P V A 系樹脂 (B 2) を作製した。

30

【 0 0 4 8 】

得られた P V A 系樹脂 (B 2) のケン化度は、残存酢酸ビニルおよび 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンの加水分解に要するアルカリ消費量にて分析したところ、 9 9 . 0 モル % であった。また、平均重合度は、 J I S K 6 7 2 6 に準じて分析を行ったところ、 4 5 0 であった。また、前記構造式 (1) で表される 1 , 2 - ジオール構造単位の含有量は、¹H - NMR (3 0 0 MHz プロトン NMR、d 6 - DMSO 溶液、内部標準物質；テトラメチルシラン、 5 0) にて測定した積分値より算出したところ、 6 . 1 モル % であった。

40

【 0 0 4 9 】

製造例 3 : P V A 系樹脂 (B 3)

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた反応容器に、酢酸ビニル 1 7 0 部、メタノール 5 1 0 部、 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテン 2 7 . 2 部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で温度を上昇させ、還流が確認された時点でアゾビスイソブチロニトリルを 0 . 2 6 モル % (対仕込み酢酸ビニル) 投入し、重合を開始した。重合開始から 2 5 分経過した時点で、酢酸ビニル 1 5 3 0 部、 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテン 2 4 4 . 8 部を 9 時間かけて均等に仕込んだ。酢酸ビニルの重合率が 9 2 % となった時点で、 m - ジニトロベンゼンを添加して重合を終了し、続いて、メタノール蒸気を吹き込む方法により未反応の酢酸ビニルモノマーを系外に除去し共重合体のメタノール溶液とした。

50

【 0 0 5 0 】

ついで、上記メタノール溶液をさらにメタノールで希釈し、濃度 5 8 % に調整してニーダーに仕込み、溶液温度を 3 5 に保ちながら、水酸化ナトリウムの 2 % メタノール溶液を共重合体中の酢酸ビニル構造単位および 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテン構造単位の合計量 1 モルに対して 1 0 ミリモルとなる割合で加えてケン化を行った。ケン化が進行するとともにケン化物が析出し、粒子状となった時点で濾別し、メタノールでよく洗浄して熱風乾燥機中で乾燥し、目的とする P V A 系樹脂 (B 3) を作製した。

【 0 0 5 1 】

得られた P V A 系樹脂 (B 3) のケン化度は、残存酢酸ビニルおよび 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンの加水分解に要するアルカリ消費量にて分析したところ、 9 9 . 1 モル % であった。また、平均重合度は、 J I S K 6 7 2 6 に準じて分析を行ったところ、 4 5 0 であった。また、前記構造式 (1) で表される 1 , 2 - ジオール構造単位の含有量は、¹H - N M R (3 0 0 M H z プロトン N M R 、 d 6 - D M S O 溶液、内部標準物質 ; テトラメチルシラン、 5 0) にて測定した積分値より算出したところ、 8 . 0 モル % であった。

10

【 0 0 5 2 】

実施例 1

〔アルカリ性水溶液組成物の作製〕

水酸化ナトリウム (A) 1 0 % 水溶液 9 4 部に、製造例 1 で得られた P V A 系樹脂 (B 1) 6 部を攪拌しながら投入し、 9 0 まで昇温、さらに 9 0 で 1 時間かけて溶解し、室温まで冷却してアルカリ性水溶液組成物を得た。

20

【 0 0 5 3 】

(粘度安定性)

得られた水溶液組成物の 2 5 における粘度をブルックフィールド型粘度計 (ブルックフィールド社製 D V - I I I 、ローター N o . 8 5 、回転数 6 ~ 5 0 r p m) で測定した後、該水溶液組成物を 4 0 の雰囲気下に置き、 1 8 時間後の粘度を同様に測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

(皮膜溶解性)

得られた水溶液組成物をガラス板上に 5 0 μ m の製膜パーコーターにて塗工後、 6 0 で 1 分間乾燥させ、塗膜を得た。かかる塗膜を脱イオン水で 1 分間水洗し、 6 0 で乾燥し、皮膜の残存する程度を目視にて観察した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 5 】

実施例 2 ~ 3

実施例 1 において、 P V A 系樹脂 (B) として、製造例 2 ~ 3 によって得られた P V A 系樹脂 (B) を用いた以外は実施例 1 と同様にアルカリ性水溶液組成物を作製し、同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

比較例 1 ~ 2

実施例 1 において、 P V A 系樹脂 (B) に代えて、表 1 に示す未変性 P V A を用いた以外は実施例 1 と同様にアルカリ性水溶液組成物を作製し、同様に評価した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 5 7 】

〔表 1 〕

	PVA系樹脂			粘度(mPa・s)		皮膜 溶解性
	重合度	ケン化度 (モル%)	変性量 (モル%)	初期	18時間後	
実施例1	1280	98.8	5.9	90.7	87.5	溶解
〃 2	450	99.0	6.1	16.6	16.2	溶解
〃 3	450	99.1	8.0	10.5	10.0	溶解
比較例1	500	99.1	—	34.1	ゲル化	不溶
〃 2	500	87.4	—	55.6	ゲル化	不溶

10

【0058】

これらの結果から明らかなように、PVA系樹脂として一般式(1)で表される構造単位を有するPVA系樹脂(B)を用いて得られたアルカリ性水溶液組成物は、未変性PVAを用いたものと比較して、経時の粘度安定性に優れ、さらにこれから得られた乾燥皮膜は、水溶性に優れたものであった。

【産業上の利用可能性】

20

【0059】

本発明のアルカリ性水溶液組成物は、経時の粘度変化が小さいため、ポットライフが長く、保存安定性が良好であり、均一な塗工が可能であることから、性状の均一性が高い表面処理物が得られる。さらに、本発明のアルカリ性水溶液組成物から得られる乾燥皮膜は、水溶性に優れたものである。

よって、かかるアルカリ性水溶液組成物は、各種素材の表面処理に用いられる塗工液として好適であり、特に、EVAなどのエステル基を有する樹脂に対し、その表面をケン化処理する際の表面処理液として好適である。

フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】 なし