

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年12月22日 (22.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/121241 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 29/04, C08K 5/092, C08L 57/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008885
- (22) 国際出願日: 2005年5月16日 (16.05.2005)
- (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2004-171001 2004年6月9日 (09.06.2004) JP
特願2004-272787 2004年9月21日 (21.09.2004) 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]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 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): 谷本 征司 (TANIMOTO, Seiji) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP). 藤原 直樹 (FUJIWARA, Naoki) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION, COMPOSITION AND COATING AGENT FOR PAPER

(54) 発明の名称: 水性分散液、組成物および紙用コーティング剤

(57) Abstract: Disclosed is a polyvinyl alcohol aqueous dispersion having excellent storage stability which is capable of forming a coating film with excellent water resistance and transparency even when it is dried at room temperature. Also disclosed are a composition and a coating agent for paper. Specifically disclosed is an aqueous dispersion of a resin which is composed of a polymer containing at least 20 weight% of a vinyl monomer unit (A) having an epoxy group and a vinyl alcohol polymer (B) while having a weight ratio (A)/(B) of 2/100-200/100. The weight ratio of (A) bonded to (B) is not less than 50% relative to the total weight of (A), and the average particle size of the resin determined by dynamic light scattering is not more than 500 nm.

(57) 要約: 【課題】 室温下での乾燥においても耐水性および透明性に優れた皮膜を形成し、同時に貯蔵安定性に優れたポリビニルアルコール系水性分散液、組成物および紙用コーティング剤を得ること。【解決手段】 エポキシ基を有するビニルモノマー単位 (A) を少なくとも20重量%含有する重合体およびビニルアルコール系重合体 (B) からなり、重量比 (A) / (B) が2 / 100 ~ 200 / 100であり、(B) に結合した (A) の重量割合が (A) の全重量に対して50%以上であり、かつ動的光散乱法による平均粒子径が500 nm以下である樹脂の水性分散液、組成物および紙用コーティング剤。

WO 2005/121241 A1

明 細 書

水性分散液、組成物および紙用コーティング剤

技術分野

[0001] 本発明は、室温下での乾燥においても、耐水性および透明性に優れた皮膜を形成し、かつ貯蔵安定性に優れたポリビニルアルコール系水性分散液、組成物および紙用コーティング剤に関する。

背景技術

[0002] 従来、ビニルアルコール系重合体(以下ビニルアルコール系重合体をPVAと略記することがある)は各種バインダー、接着剤あるいは表面処理剤として広く使用されており、造膜性および強度において他の水溶性樹脂の追随を許さぬ優れた性能を有することが知られている。しかしながら、PVAは水溶性であるため、耐水性、特に低温で乾燥する場合の耐水性が悪いという欠点があり、従来、この欠点を改良するために種々の方法が検討されてきた。例えばPVAをグリオキザール、グルタルアルデヒドあるいはジアルデヒドデンプン、水溶性エポキシ化合物、メチロール化合物等で架橋させる方法が知られている。しかしながら、この方法でPVAを十分耐水化するためには100℃以上、特に120℃以上の高温で長時間熱処理することが必要である。また低温下での乾燥により耐水化するためには、例えばpH2以下というような強酸性条件を用いることも知られているが、この場合にはPVA水溶液の粘度安定性が悪く、使用中にゲル化する等の問題点を有している上、耐水性が不十分であるという欠点を有している。さらに、カルボキシル基含有PVAをポリアミドエピクロロヒドリン樹脂で架橋させる方法、アセトアセチル基含有PVAをグリオキザール等の多価アルデヒド化合物で架橋させる方法等も知られているが、これらの方法でも、耐水性が不十分であり、PVA水溶液の粘度安定性が悪い等の問題点を有している。

[0003] また、エポキシ基を有するビニルモノマー単位を0.5～10重量%含有する重合体エマルジョンにPVAを配合したエマルジョン接着剤も知られているが(特許文献1)、このエマルジョン接着剤は、エポキシ基を有するビニルモノマー単位の含有量が少量であり、後述する比較例6に示すとおり、室温で乾燥する場合、十分な耐水性およ

び透明性を付与することができない。

- [0004] また、PVAを乳化剤とし、エポキシ基を有するビニルモノマー単位を0.3～5重量%含有する酢酸ビニル系重合体を分散質とする水性接着剤も知られているが(特許文献2)、この水性接着剤についても、エポキシ基を有するビニルモノマー単位の含有量が少量であり、後述する比較例7に示すとおり、室温で乾燥する場合、十分な耐水性を付与することができないし、透明性も悪い。
- [0005] また、水性媒体中において、エポキシ樹脂にカルボキシル基などの官能基を有するPVAを反応させて得たエマルジョン(特許文献3)、およびこのエマルジョンに耐水化剤を配合した水性コーティング剤(特許文献4)も知られているが、ここで使用するエポキシ樹脂の使用量はPVA100重量部に対し500～50000重量部と多量であるため、比較例8に示すとおり、十分な貯蔵安定性を付与することができないし、透明性も悪い。
- [0006] また、PVAを乳化剤とする水性エマルジョンにエポキシ化合物を配合した組成物も知られているが(特許文献5)、このエマルジョンは比較例9に示すとおり、エポキシ化合物の使用量が多く、さらにPVAに結合したエポキシ化合物の重量割合がエポキシ化合物の全重量に対して50重量%を下回るため、室温で乾燥する場合、十分な耐水性および貯蔵安定性を付与することができないし、さらに透明性も悪い。
- [0007] また、従来、PVAは紙の表面強度、平滑度、光沢、ガスバリアー性、耐水性、印刷適性あるいは耐溶剤性の向上などの表面特性を改善するために、クリアーコーティング剤、顔料コーティング剤として広く使用されている。PVAは、造膜性および強度において他の樹脂の追随を許さぬ優れた性能を有することが広く知られている。近年、パルプ原料中に占める南方材比率および古紙比率の増加に伴う表面強度の低下傾向、あるいは印刷速度の高速化傾向のもとで、耐水性などの紙の表面特性をさらに高くするPVAが要求されている。また、近年、大きな発展の見られるバリアー紙についてはさらに高いバリアー性を付与しうるPVAが要求されており、水を使用するオフセット印刷などについてはさらに高い耐水強度を有すPVAが要求されている。しかしながら、従来のPVAではこれらの要求を十分に満足させることはできないという問題点を有している。このような問題点に対して、炭素数4以下の α -オレフィン単位を1～10

モル%導入した変性PVAを用いる方法が開示されているが(特許文献6、7)、実用的にはその効果は充分ではなく、さらに該変性PVAの水への溶解性が劣るという問題点がある。この要求に対して、フェニル基に結合したアミノ基を有するビニルアルコール系重合体と耐水化剤からなる紙用コーティング剤が提案され(特許文献8)、水への溶解性と紙にコートした後の耐水性の両者を満足することが可能となった。しかし、該ビニルアルコール系重合体はフェニル基に結合したアミノ基を有するが故に、水性液あるいは皮膜の状態では経時的に着色がおこる欠点を有していることが明らかとなり、長期間の耐候性を必要とする用途では使用し得ないことが判明した。経時的な着色を防止するためアミノ酸基を含有するPVAが提案されたが(特許文献9)、皮膜が若干黄色に着色する難点があり用途によっては適用できない問題点があり、また放置安定性も満足しうるものではなかった。

[0008] 特許文献1:特開平8-48958号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開平10-36801号公報(特許請求の範囲、[0008]、[0013])

特許文献3:特開2000-239350号公報(特許請求の範囲、[0012])

特許文献4:特開2000-290538号公報(特許請求の範囲、[0012])

特許文献5:特開平10-219068号公報(特許請求の範囲、[0024])

特許文献6:特開昭63-112794号公報(特許請求の範囲)

特許文献7:特開昭63-85198号公報(特許請求の範囲)

特許文献8:特開平10-251992号公報(特許請求の範囲)

特許文献9:特開2003-253592号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記の従来技術の欠点を解消したものであり、室温下での乾燥においても耐水性および透明性に優れる皮膜を形成し、かつ貯蔵安定性に優れたPVA系水性分散液、組成物および紙用コーティング剤を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的は、エポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)を少なくとも20重量%含

有する重合体およびビニルアルコール系重合体(B)からなり、重量比(A)/(B)が2/100~200/100であり、(B)に結合した(A)の重量割合が(A)の全重量に対して50%以上であり、かつ動的光散乱法による平均粒子径が500nm以下である樹脂の水性分散液、または上記水性分散液を乾燥して得た樹脂粉末を提供することによって達成される。

[0011] また、上記目的は、上記水性分散液、または上記水性分散液を乾燥して得た樹脂粉末に耐水化剤を配合した組成物を提供することによってより好適に達成される。

[0012] また、上記目的は、上記分散液、または上記水性分散液を乾燥して得た樹脂粉末の水性再分散液に耐水化剤を配合した組成物からなる紙用コーティング剤を提供することによって達成される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、室温下での乾燥においても耐水性および透明性に優れる皮膜を形成し、かつ貯蔵安定性にも極めて優れた水性分散液、または水性再分散液を得ることができる。また、耐水化剤を含有させることによって、さらに耐水性、貯蔵安定性を向上させることができる。また、上記水性分散液または水性再分散液は、紙用コーティング剤、とくに感熱紙用コーティング剤としてとくに有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明において、エポキシ基を有するビニルモノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-7-オクテン、1, 2-エポキシ-9-デセン、8-ヒドロキシ-6, 7-エポキシ-1-オクテン、8-アセトキシ-6, 7-エポキシ-1-オクテン、N-(2, 3-エポキシ)プロピルアクリルアミド、N-(2, 3-エポキシ)プロピルメタクリルアミド、4-アクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、3-アクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、4-メタクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、3-メタクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、N-グリシドキシメチルアクリルアミド、N-グリシドキシメチルメタクリルアミド、N-グリシドキシエチルアクリルアミド、N-グリシドキシエチルメタクリルアミド、N-グリシドキシプロピルアクリルアミド、N-グリシドキシプロピルメタクリルアミド、N-グリシドキシブチルアクリルアミド、N-グリシドキシブチルメタクリルアミド、4-アクリ

ルアミドメチル-2, 5-ジメチル-フェニルグリシジルエーテル、4-メタクリルアミドメチル-2, 5-ジメチル-フェニルグリシジルエーテル、アクリルアミドプロピルジメチル(2, 3-エポキシ)プロピルアンモニウムクロリド、メタクリルアミドプロピルジメチル(2, 3-エポキシ)プロピルアンモニウムクロリド、メタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、特にメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

- [0015] 本発明においては、上記エポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)を少なくとも全モノマーに対し20重量%含有する重合体(C)を使用することが重要である。エポキシ基を有するビニルモノマー単位の含有量が20重量%未満では、目的とする室温下での乾燥において耐水性および透明性に優れた皮膜が得られないし、また貯蔵安定性にも優れた水性分散液を得ることができない。エポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)の好適な含有量は50~100重量%、最適には80~100重量%である。エポキシ基を有するビニルモノマーと共重合する単量体としては、エポキシ基を有するビニルモノマーと共重合するものであればとくに制限されないが、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、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、カブロン酸ビニル、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のビニルエステル類、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、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、酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物、マレイン酸およびその塩またはそのエステルまたはその無水物、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。

[0016] 本発明に用いられるPVA(B)のけん化度について特に制限はないが、本発明の目的達成のためには、好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上、最適には70モル%以上である。けん化度があまり低すぎると、PVAが本来有する性質である水溶性が低下する恐れがある。またPVA(B)の重合度についても特に制限はないが、本発明の目的達成のためには、好ましくは100~8000、さらに好ましくは200~3000、最適には250~2500である。重合度があまり小さすぎると、PVAの分散安定剤としての機能が充分発揮されない恐れがある。

[0017] 本発明において、PVA(B)は、ビニルエステル系単量体を重合し、得られた重合体をけん化することによって得ることができる。ビニルエステル系単量体を重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法が適用できる。重合触媒としては、重合方法に応じて、アゾ系触媒、過酸化物系触媒、レドックス系触媒などが適宜選ばれる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒または酸触媒を用いる加アルコール分解、加水分解などが適用でき、この中でもメタノールを溶剤とし苛性ソーダ(NaOH)触媒を用いるけん化反応が簡便であり最も好ましい。

[0018] ビニルエステル系単量体としては、例えば、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、とりわけ酢酸ビニルが好ましい。

- [0019] また、本発明において用いられるPVA(B)は、本発明の主旨を損なわない範囲で他の単量体単位を含有しても差し支えない。このような単量体として、上記したエポキシ基を有するビニルモノマーと共重合する単量体として例示したものと同様のもの、例えば、 α -オレフィンなどが挙げられる。
- [0020] PVA(B)として、分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1~20モル%含有するビニルアルコール系重合体(α -オレフィン変性PVAと略記することがある)を用いることは好ましい態様のひとつである。該PVAを用いることで耐水性がさらに向上する。 α -オレフィン変性PVAは、ビニルエステルと炭素数4以下の α -オレフィンとの共重合体をけん化することにより得ることができる。ここで炭素数4以下の α -オレフィン単位としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン単位が挙げられるが、エチレン単位が好ましく用いられる。
- [0021] エチレン単位を代表とする α -オレフィン単位の含有量は、1~20モル%であることが好適であり、より好ましくは1.5モル%以上、さらに好ましくは2モル%以上であり、また好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは12モル%以下である。エチレン単位を代表とする α -オレフィン単位がこの範囲にある時、より優れた耐水性を付与することができる。
- [0022] また、 α -オレフィン単位を1~20モル%含有するPVAとしては、 α -オレフィン単位をXモル%とするとき、1,2-グリコール結合を $(1.7-X/40)$ モル%以上有するビニルアルコール系重合体も本発明の好ましい態様のひとつであり、この重合体を使用することにより、得られるPVA系水性分散液の粒子径がより小さくなり好ましい。
- [0023] この重合体の製法としては、例えば、1,2-グリコール結合量が上記の範囲内の値になるように、ビニルカーボネートをビニルエステルおよびエチレンと共重合した後、けん化する方法、エチレンとビニルエステル系単量体を共重合する際に、重合温度を通常の場合より高い温度、例えば75~200°Cとして加圧下に重合した後、けん化

する方法などが挙げられる。後者の方法において、重合温度は好ましくは95～190℃であり、さらに好ましくは100～160℃である。

[0024] この場合、1, 2-グリコール結合の含有量は、 $(1.7 - X/40)$ モル%以上であることが好ましく、より好ましくは $(1.75 - X/40)$ モル%以上、さらに好ましくは $(1.8 - X/40)$ モル%以上であり、最適には $(1.9 - x/40)$ モル%以上である。また、1, 2-グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。ここで1, 2-グリコール結合の含有量はNMRスペクトルの解析から求められる。

[0025] さらに、本発明においては、PVA(B)として、1, 2-グリコール結合を1.9モル%以上有するPVA(高1, 2-グリコール結合含有PVAと略記することがある)を用いることも好ましい態様のひとつである。該PVAを用いることでPVA(B)に結合するエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)の割合が増加する。

[0026] このような1, 2-グリコール結合の含有量の高いPVAの製造方法としては特に制限はなく、公知の方法が使用可能である。一例として、1, 2-グリコール結合量が上記の範囲内の値になるようにビニレンカーボネートをビニルエステルと共重合する方法、ビニルエステルの重合温度を通常の方法より高い温度、例えば75～200℃として加圧下に重合する方法などが挙げられる。後者の方法においては、重合温度は95～190℃であることが好ましく、100～180℃であることが特に好ましい。また加圧条件としては、重合系が沸点以下になるように選択することが重要であり、好適には0.2MPa以上、さらに好適には0.3MPa以上である。また上限は5MPa以下が好適であり、さらに3MPa以下がより好適である。上記の重合はラジカル重合開始剤の存在下、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などいずれの方法でも行うことができるが、溶液重合、とくにメタノールを溶媒とする溶液重合法が好適である。このようにして得られたビニルエステル重合体を通常の方法によりけん化することにより1, 2-グリコール結合の含有量の高いPVAが得られる。PVAの1, 2-グリコール結合の含有量は1.9モル%以上であることが好適であり、より好ましくは1.95モル%以上、さらに好ましくは2.0モル%以上、最適には2.1モル%以上である。また、1, 2-グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ま

しくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。ここで、1,2-グリコール結合の含有量はNMRスペクトルの解析から求められる。

[0027] 本発明において、重合体(C)中のエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)とPVA(B)の重量比(A)/(B)は2/100~200/100であることが重要であり、より好ましくは3/100~180/100、最適には7/100~70/100である。重量比(A)/(B)があまり小さすぎると、耐水性を十分に付与できない。一方、(A)と(B)の重量比(A)/(B)があまり高すぎると、得られるPVA系水性分散液の貯蔵安定性が低下する。重合体(C)とPVA(B)の重量比(C)/(A)はとくに制限されないが、2/100~300/100の範囲から選ぶのが好適である。

[0028] 本発明において、重合体(C)中のエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)がPVA(B)と結合している割合{(A)の全重量に対する(B)に結合した(A)の重量割合}(以下(A)の結合割合と記す)が50%以上であることも重要であり、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、最適には80%以上である。(A)の結合割合がこの範囲を満足する場合、優れた耐水性、透明性、貯蔵安定性を付与することができる。ここで、重合体(C)中のエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)の結合割合は、後述の実施例1に記載の方法により測定される。

[0029] 本発明の水性分散液の樹脂の粒子径は、動的光散乱法による測定値が500nm以下であることが重要であり、好ましくは400nm以下、より好ましくは300nm以下、最適には200nm以下である。平均粒子径が500nmをこえた場合、耐水性は充分付与されないし、また貯蔵安定性も低下する懸念が生じる。下限値はとくに限定されないが、20nm以上、さらには50nm以上が好適である。動的光散乱法による測定は、例えば、大塚電子(株)製のレーザーゼータ電位計ELS-8000等により行うことができる。水性分散液の樹脂の粒子径は、(A)と(B)の重量比、さらには水性分散液の製造条件(重合温度、重合時間、単量体、重合開始剤、分散剤の添加時期、連鎖移動剤の使用量など)を適宜選択することによって調整される。

[0030] 本発明の水性分散液の製法としては、特に制限されないが、例えばPVA(B)の水溶液を分散剤に用い、エポキシ基を有するビニルモノマーを一時又は連続的に添加し、過酸化水素、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム等の過酸化物系重合開

始剤等の重合開始剤を添加し、乳化重合する方法が挙げられる。前記重合開始剤は還元剤と併用し、レドックス系で用いられる場合もある。その場合、通常、過酸化水素は酒石酸、酒石酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、ロンガリットなどと共に用いられる。また、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムは亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどととも用いられる。中でも過酸化水素を用いた場合に、上記した(A)の結合割合が増加するため好適に用いられる。

[0031] このようにして得られた水性分散液は、重合後そのまま用いることもできるし、また乾燥、好適には噴霧乾燥して粉末化し、それをそのまま、または使用時に再乳化して用いることもできる。乾燥して得られる粉末は、粉末同士のブロッキングがなく、また再乳化する際凝集も見られず再分散性に優れている。噴霧乾燥には、流体を噴霧して乾燥する通常の噴霧乾燥が使用できる。噴霧の形式により、ディスク式、ノズル式、衝撃波式などがあるが、いずれの方法でも良い。また、熱源としても、熱風や加熱水蒸気等が用いられる。乾燥条件は、噴霧乾燥機の大きさや種類、水性樹脂分散液の濃度、粘度、流量等によって適宜選択すればよい。乾燥温度は、100℃～150℃が適当であり、この乾燥温度の範囲内で、十分に乾燥した粉末が得られるように、他の乾燥条件を設定することが望ましい。

[0032] 本発明においては、上記水性水分散液(または乾燥粉末)(a)に、耐水化剤(b)を配合し、組成物として用いることも好ましい態様のひとつである。耐水化剤を用いることで耐水性をより向上させることが可能となる。

[0033] 耐水化剤(b)としては特に制限されないが、アミン化合物、チオール化合物、ジシアンジアミド、酸無水物、イミダゾール類および多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の硬化剤である。中でも多価カルボン酸が安全性の観点から好適に用いられる。

[0034] アミン化合物としては、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 4-ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の脂肪族ポリアミン類、メンセンジアミン、1, 3-ビス

(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、N-3-アミノプロピルシクロヘキシルアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、2, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、1, 3-ビス(アミノシクロヘキシルプロパン)、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、1, 4-ビス(エチルアミノ)シクロヘキサン等の脂環族ポリアミン類、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、4-(1-アミノエチル)アニリン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(3-エチル-4-アミノ-5-メチルフェニルメタン)、1, 4-ビス[2-(3, 5-ジメチル-4-アミノフェニル)プロピル]ベンゼン等の芳香族ポリアミン類、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン等のヘテロ環族ポリアミン類などのポリアミン系硬化剤、これらポリアミン類とダイマー酸などのジカルボン酸を定法によって反応させて得られるポリアミドポリアミン硬化剤などが挙げられる。

[0035] アミン化合物として、第3アミンも使用できる。第3アミンとしては、特に制限はないが、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ジメチルベンジルアミン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデカンなどが主に用いられる。

チオール化合物としては、メルカプト基を2つ以上有する化合物であれば特に制限はない。このような化合物としては、例えば油化シェルエポキシ(株)製Capcure3-800(商品名)、CapcureWR-6(商品名)、EpomateQX11(商品名)、EpomateQX-40(商品名)、旭電化工業(株)製アデカハードナーEH316(商品名)、アデカハードナーEH317(商品名)等が挙げられる。

[0036] 酸無水物としては、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチルオクタデカンニ酸)無水物、ポリ(フェニルヘキサデカンニ酸)無水物等の脂肪酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等の脂環族酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリメリテート等の芳香族酸無水物等が挙げられる。

[0037] イミダゾール化合物も特に制限されないが、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4

ーメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。

[0038] 多価カルボン酸としては、酒石酸、クエン酸、エリソルビン酸、L-アスコルビン酸、乳酸、グルコン酸、DL-リンゴ酸などが挙げられ、酒石酸、クエン酸等が好ましく用いられる。

[0039] 水性分散液(a)と耐水化剤(b)との重量配合比率[(a)/(b)](固形分換算)は特に制限されないが、通常、99.9/0.1~50/50であり、好ましくは99.5/0.5~70/30である。(a)/(b)が99.9/0.1を超える場合には耐水性向上効果が見られない場合があり、50/50未満の場合には組成物の貯蔵安定性が低下する懸念がある。

[0040] 本発明の水性分散液または組成物には、必要に応じて溶媒、各種添加剤、他の水溶性樹脂あるいは高分子水性分散液等を含有させることができる。溶媒としては水が好ましく用いられるが、これに各種アルコール、ケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を併用して用いることもでき、また添加剤としては、各種消泡剤、各種分散剤、ノニオン性あるいはアニオン性界面活性剤、シランカップリング剤、pH調節剤あるいは炭化カルシウム、顔料、タルク、小麦粉などの充填剤等が挙げられる。水溶性樹脂としてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレートまたはその共重合体、ポリアクリルアミド等の(メタ)アクリル系重合体、ポリビニルピロリドンまたはその共重合体等が挙げられる。高分子水性分散液としてはアクリル重合体及び共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ビニルエステル系重合体、ビニルエステル-エチレン共重合体、ビニルエステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体等の水性分散液が挙げられる。

[0041] 上記顔料としては、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、チタン白、サチン白などが用いられる。またこれら顔料の分散剤としてピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなどを使用することもできる。

[0042] 本発明の水性分散液を紙用コーティング剤に使用する場合には、必要に応じて他の結合剤、例えば澱粉、変性澱粉、カゼイン、あるいは上記した高分子水性分散液を併用することもできる。

[0043] 紙用コーティング剤は、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、サイズプレスコーターなどの公知のコーターを用いて紙面に塗工され、乾燥工程で乾燥した後、スーパーカレンダーを通して仕上げられる。塗工量は目的により広範囲となり特に制限はないが、通常固形分で $0.1 \sim 30 \text{g/m}^2$ 程度である。乾燥工程では低温、高温いずれでも行うことが出来るが、低温下、例えば 50°C 以下、特に 40°C 以下、さらには室温下でも十分耐水性を付与することが出来る。

[0044] 紙用コーティング剤を塗工する紙としては特に制限はないが、例えばマニラボール、白ボール、ライナー等の板紙、一般上質紙、中質紙、グラビア用紙等の印刷紙などが好適である。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「%」および「部」は特に断りのない限り、「重量%」および「重量部」を意味する。

[0045] 実施例1

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水900g、PVA-1{重合度1700、けん化度98.5モル%:(株)クラレ製PVA-117}100gを仕込み 95°C で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却し、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、 60°C に調整した後、メタクリル酸グリシジル25g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が11.96%(メタクリル酸グリシジルの重合率99.7%)の樹脂の水性分散液が得られた。得られた水性分散液を以下の方法により評価した。

(1) 皮膜の耐水性

水性分散液を 20°C 65%RH下で、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称する)フィルム上に流延し、7日間、室温下に、乾燥させて $500 \mu\text{m}$ の乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径2.5cmに打ち抜き、それを試料として 20°C の水に24時間浸漬した場合の、皮膜の吸水率、溶出率を求めた。

吸水率(%):{(浸漬後の皮膜吸水重量/浸漬前の皮膜絶乾重量)-1}×100

溶出率(%) : $\{1 - (\text{浸漬後の皮膜絶乾重量} / \text{浸漬前の皮膜絶乾重量})\} \times 100$

* 浸漬前の皮膜絶乾重量: 浸漬前の皮膜重量(含水) - {浸漬前の皮膜重量(含水) × 皮膜含水率(%) / 100}

* 皮膜含水率: 皮膜(20°C水に浸漬する試料とは別の試料)を、105°C、4時間で絶乾し、皮膜の含水率をあらかじめ求める。

* 浸漬後の皮膜絶乾重量: 浸漬後の皮膜を105°C、4時間で絶乾した重量。

* 浸漬後の皮膜吸水重量: 浸漬後の皮膜を水中から引き上げた後、皮膜について水分をガーゼで拭き取り秤量。

(2) 貯蔵安定性

水性分散液を40°Cに1週間放置し、目視により粘度変化を観察し、以下の基準により評価した。

○変化なし、△流動性あるがやや増粘、×ゲル化

(3) 粒子径の測定

水性分散液をイオン交換水により0.05%に希釈し、DLS平均粒子径を大塚電子製ELS-8000を用いて測定した。

(4) エポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)の結合割合

水性分散液を20°C65%RH下で、PETフィルム上に流延し、7日間乾燥させて厚さ500 μmの乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径2.5cmに打ち抜いたものを試料として、アセトンにて24時間ソックスレー抽出し、抽出物分から(A)の結合割合を求めた。

(A)の結合割合(%) = $\{1 - (\text{抽出物の絶乾重量} / \text{皮膜中の(A)の全重量})\} \times 100$

抽出物の皮膜絶乾重量: 抽出物を105°C、4時間で絶乾した重量。

(5) 透明性

水性分散液を20°C65%RH下で、PETフィルム上に流延し、7日間乾燥させて厚さ500 μmの乾燥皮膜を得た。皮膜の透明性を目視により以下の基準で評価した。

○: 透明、△: やや白濁、×: 白濁

[0046] 実施例2

実施例1で用いたPVA-1に代えてPVA-2(重合度1700、けん化度98モル%、

エチレン含有量5モル%)を用いた他は、実施例1と同様にして、固形分11.95%の水性分散液を得た。

[0047] 実施例3

実施例1で用いたPVA-1に代えてPVA-3(重合度1000、けん化度99.2モル%、エチレン含有量7モル%)を用いた他は、実施例1と同様にして、固形分11.9%の水性分散液を得た。

[0048] 比較例1

実施例1で用いたPVA-1水溶液をそのまま評価した。

[0049] 比較例2

実施例3で用いたPVA-3水溶液をそのまま評価した。

[0050] 実施例4

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水900g、PVA-4{重合度1700、けん化度88モル%:(株)クラレ製PVA-217}100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル50g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.8%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液に固形分100gに対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100gを配合し、組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

[0051] 実施例5

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水1850g、PVA-4 100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル150g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が12.5%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分100gに対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100gを配合し組成物を調製した。該

組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

[0052] 比較例3

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2900g、PVA-4 100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル500g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が19.7%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分100gに対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100gを配合し組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

[0053] 比較例4

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2250g、PVA-1 100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル250g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.6%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分100gに対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100gを配合し組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

[0054] 比較例5

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2900g、PVA-4 100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル500g、ラウリルメルカプタン2.5g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が19.6%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分100gに対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100gを配合し組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表

1に示す。

[0055] 実施例6

実施例4で用いた酒石酸に代えてエチレンジアミンを同量用いた他は、実施例4と同様にして評価を行った。結果を併せて表1に示す。

[0056] 実施例7

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水900g、PVA-5(重合度1700、けん化度98モル%、1,2-グリコール結合量2.2モル%)100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル50g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.8%の水性分散液が得られた。得られた水性樹脂の分散液の固形分100gに対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100gを配合し組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

[0057] 実施例8

実施例1で得られた水性分散液を120°Cの熱風中に噴霧して乾燥し、平均粒径20 μ mの樹脂粉末を得た。得られた粉末同士のブロッキングは見られなかった。また、該粉末を水中に10%濃度で再分散したが、凝集は見られず再分散性は優れていた。得られた再分散液を実施例1と同様に評価した。結果を併せて表1に示す。

[0058] 比較例6

10リットルのオートクレーブにPVA-6{重合度500、けん化度88モル%、(株)クラレ製PVA-205}の25%水溶液350g、PVA-4の10%水溶液721g、アルキルアリルポリエチレンオキシド(エチレンオキシド40モル)の70%水溶液16.1g、酢酸ナトリウム塩の30%水溶液4.2g、硫酸第一鉄の1%水溶液7.5g、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム2g及び水1400gを挿入、希釈したリン酸を用いてpHを5に調節した。窒素で置換した後に酢酸ビニル2660gを反応容器に挿入した。次に反応容器にエチレンで圧力を加えて47.7kg/cm²にし、50°Cで15分間平衡にさせた。そして第三ブチルヒドロペルオキシド15gを水250gに溶解した水溶液及びアスコルビ

ン酸10gを水250gに溶解した水溶液を3.5時間かけて添加することにより重合を開始した。その後、水700g、PVA-6の25%水溶液50g、PVA-4の10%水溶液100g、アルキルアリルポリエチレンオキッド(エチレンオキッド40モル%)の70%水溶液5.4g、酢酸ビニル1140g、N-ビニルホルムアミド76g、グリシジルメタクリレート76g、アクリル酸76g及びブチルアクリレート76gを含む乳化したプレミックスを開始剤と共に3時間かけて添加した。内温を75℃に調整して重合を行い、エチレンの圧力は84kg/cm²に昇圧、2時間保持した。開始剤を添加後、30リットルの容器に移し減圧下、未反応のエチレンを除去した。得られた重合体中のグリシジルメタクリレート単位(A)の含有量は1.5重量%であった。実施例1と同様に評価を行った結果を併せて表1に示す。

[0059] 比較例7

温度計、攪拌機、冷却器、滴下漏斗を備えた4つロフラスコに常温で脱イオン水429.6g、PVA-4 17gを仕込み80℃で2時間かけて溶解した。その後、70℃まで冷却し、酢酸ビニル52.4gおよびグリシジルメタクリレート1gの混合モノマーと、過硫酸カリウム0.1gとを添加した。80℃に昇温し、酢酸ビニル472gおよびグリシジルメタクリレート9gの混合モノマーと脱イオン水30gおよび過硫酸カリウム9gの水溶液とを3時間にわたり滴下した後、さらに80℃で2時間維持し、室温に冷却することによりエマルジョンが得られた。得られた重合体中のグリシジルメタクリレート単位(A)の含有量は1.8重量%であった。該エマルジョンの評価を実施例1と同様に行った結果を併せて表1に示す。

[0060] 比較例8

アミノ基含有ポリビニルアルコール(ビニルホルムアミドと酢酸ビニルを共重合した後けん化して得たポリビニルアルコール:重合度350、けん化度98.5モル%、一級アミノ基含有量1.5モル%、PVA-7)の5%水溶液100gを20℃においてホモキサナーで強攪拌しながら、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828;油化シェルエポキシ製)100gを加え乳化し、エポキシ樹脂エマルジョンを得た。該エマルジョンの評価を実施例1と同様に行った結果を併せて表1に示す。

[0061] 比較例9

一級アミノ基含有PVA(重合度1000、けん化度97モル%、一級アミノ基含有量2.1モル%、ビニルホルムアミドと酢酸ビニルを共重合した後けん化して得たポリビニルアルコール、PVA-8)5gに水100gを加え、95°CでPVAを加熱溶解した。PVA水溶液を耐圧オートクレーブに仕込み、酢酸ビニル100gを添加して、窒素置換後、エチレンを40kg/cm²

まで圧入した。次いで、内温を60°Cに上げ、V-50(和光純薬製){2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド}の1%水溶液を逐次添加して共重合を行った。共重合は3時間で完了し、固形分濃度53.0%、粘度1120mPa・sの酢酸ビニル-

エチレン共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの100gに対して、エチレングリコールジグリシジルエーテルを5g添加し、水性エマルジョン組成物を調製した。これを用いて、実施例1と同様に行った結果を併せて表1に示す。

[0062] 実施例1-1

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水900g、PVA-1{重合度1700、けん化度98.5モル%:(株)クラレ製PVA-117}(B)100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル(A)25g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が11.96%(メタクリル酸グリシジルの重合率99.7%)の樹脂の水性分散液が得られた。得られた水性分散液を用い、感熱記録紙を以下の方法により作製した。

(1) 塗工液の調製(感熱染料および顔色剤の分散)

下記A、Bの組成物を別々にサンドグラインダー(関西ペイント株式会社製、バッチ式卓上サンドグラインダー)にはかり取り、ガラスビーズ(直径0.5mmのソーダ石英ガラス)300ccを加え、高回転数(2000rpm)により5時間かけて分散させた。

A. 感熱染料分散液

ロイコ染料(山田化学株式会社製、商品名:S-205) 20g

上記で得られた水性分散液 20g

| | |
|---------------------------------|-------|
| イオン交換水 | 59.9g |
| 消泡剤(日信化学工業株式会社製、商品名:サーフィノール440) | 0.1g |

B. 顕色剤分散液

| | |
|--------------|-------|
| ビスフェノールA | 20g |
| 上記で得られた水性分散液 | 20g |
| イオン交換水 | 59.9g |

| | |
|---------------------------------|------|
| 消泡剤(日信化学工業株式会社製、商品名:サーフィノール440) | 0.1g |
|---------------------------------|------|

[0063] 次に、下記Cの組成物をホモジナイザー(10000rpm)を用いて、2分間分散させた。

C. 顔料分散液

| | |
|---------------------|-----|
| ステアリン酸アミド10%炭酸カルシウム | 20g |
| 上記で得られた水性分散液 | 15g |
| イオン交換水 | 65g |

上記で得られたAを10g、Bを40g、Cを20g配合し、塗工液を調製した。

(2) 感熱記録紙の作製

原紙(坪量:52g/m²の上質紙)の表面に、ワイヤバーコーターを用いて、上記により得られた塗工液を6g/m²(固形分換算)塗工した後、20℃で1時間乾燥し、感熱記録紙を作製した。得られた感熱記録紙を20℃、65%RHで72時間調湿後、その性能を下記(1)の方法により評価した。評価結果を表2に示す。

また、水性分散液の物性を(2)~(5)の方法により評価した。結果を併せて表2に示す。

(1) 紙の耐水性

・ウェットラブ法: 塗工紙の表面に、イオン交換水を約0.1ml滴下し、指先にて摩擦し、塗工組成物の溶出状態を観察して判定した。判定基準は次の通りである。

5:ヌメリ無し(耐水性が優秀)

4:ヌメリ有り

3:一部が乳化

2:再乳化

1 : 再溶解 (耐水性がない)

・ウェットピック法: RI試験機 (明製作所製) を用いて塗工面を水で湿潤させた後、印刷してピックアップの発生状態を観察して判定した。判定基準は次の通りである。

5 : ピッキングの発生がほとんどない (耐水性が優秀)

4 : ピッキングの発生がある程度ある

3 : ピッキングの発生が多い

2 : ピッキングの発生が非常に多い

1 : ピッキングの発生が激しい (耐水性がない)

(2) 着色

水性分散液を20°C65%RH下で、PETフィルム上に流延し、7日間乾燥させて厚さ1000 μ mの乾燥皮膜を得た。皮膜の着色を目視により以下の基準で評価した。

○: 透明、△: わずかに黄色、×: 黄色

[0064] 実施例1-2

実施例1-1で用いたPVA-1に代えてPVA-2 (重合度1700、けん化度98モル%、エチレン含有量5モル%)を用いた他は、実施例1-1と同様にして、固形分11.95%の水性分散液を得、塗工液を調製した。評価結果を併せて表2に示す。

[0065] 実施例1-3

実施例1-1で用いたPVA-1に代えてPVA-3 (重合度1000、けん化度99.2モル%、エチレン含有量7モル%)を用いた他は、実施例1-1と同様にして、固形分11.9%の水性分散液を得、塗工液を調製した。評価結果を併せて表2に示す。

[0066] 比較例1-1

実施例1-1で用いたPVA-1の12%水溶液を用い、実施例1-1と同様に塗工液を調製した。評価結果を併せて表2に示す。

[0067] 比較例1-2

実施例1-3で用いたPVA-3の12%水溶液を用い、実施例1-1と同様に塗工液を調製した。評価結果を併せて表2に示す。

[0068] 実施例1-4

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交

換水900g、PVA-4{重合度1700、けん化度88モル%:(株)クラレ製PVA-217}(B)100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル(A)50g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.8%の水性分散液が得られた。実施例1-1と同様に塗工液を調製、評価した結果を併せて表2に示す。

[0069] 実施例1-5

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水1850g、PVA-4(B)100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル(A)150g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が12.5%の水性分散液が得られた。実施例1-1と同様に塗工液を調製、評価した結果を併せて表2に示す。

[0070] 比較例1-3

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2900g、PVA-4(B)100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル(A)500g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が19.7%の水性分散液が得られた。実施例1-1と同様に塗工液を調製、評価した結果を併せて表2に示す。

[0071] 比較例1-4

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2250g、PVA-1(B)100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル(A)250g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、

0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.6%の水性分散液が得られた。実施例1-1と同様に塗工液を調製、評価した結果を併せて表2に示す。

[0072] 比較例1-5

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2900g、PVA-4(B)100gを仕込み95°Cで完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60°Cに調整した後、メタクリル酸グリシジル(A)500g、ラウリルメルカプタン2.5g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が19.6%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分100gに対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100gを配合した他は実施例1-1と同様にして塗工液を得た。結果を併せて表2に示す。

[0073] 実施例1-6

実施例1-4で用いた酒石酸に代えてエチレンジアミンを同量用いた他は、実施例1-4と同様にして評価を行った。結果を併せて表2に示す。

[0074] 比較例1-6

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた反応器に、酢酸ビニルモノマー405g、アリルグリシジルエーテル11gおよびメタノール30gを仕込み、窒素ガスを15分バブリングして脱気した。別途、メタノール15gに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル4.5部を溶解した開始剤溶液を調製し、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°Cとなったところで、別途調製した開始剤溶液を添加し重合を開始した。60°Cで4時間重合し冷却して重合を停止した。この時の固形分濃度は54.8%であった。続いて30°C、減圧下に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、ポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液(濃度44.5%)を得た。この共重合体は、アリルグリシジルエーテル単位(エポキシ基)を2.1モル%含有する粘度平均分子量が 80×10^3 のポリ酢酸ビニル共重合体であった。

[0075] 次に、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた反応器に、上記で得られたエポキシ基を有するポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液(濃度44.5%) 100gを計り取り、15分窒素ガスをバブリングした後、システイン12gと水酸化ナトリウム0.2gをメタノール48gに溶解したものを仕込んだ。攪拌しながら50℃で2時間反応させた後、40℃に冷却してから10%濃度の水酸化ナトリウムのメタノール溶液を65g添加し鹼化を行った。40℃で5時間放置した後粉碎し、酢酸8gを加えて中和し、メタノールで48時間ソックスレー抽出を行った後、60℃で20時間以上乾燥して、アミノ酸基含有PVAを得た。該PVA(PVA-9)は、2.1モル%のアミノ酸基が導入されており、ビニルアルコール含量は98モル%、重合度1000であった。PVA-9の12%水溶液を用い、PVA-9の固形分100gに対し、耐水化剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル3.3gを配合した他は実施例1-1と同様にして塗工液を調製、評価した結果を併せて表2に示す。

[0076] 実施例1-7

実施例1-1で得た水性分散液(固形分11.96%)を120℃の熱風中に噴霧して乾燥し、平均粒径20 μ mの樹脂粉末を得た。得られた樹脂粉末にイオン交換水を添加して再分散させ、12%濃度の分散液を調製した。該分散液を用いて実施例1-1と同様に評価した。結果を併せて表2に示す。

[0077] [表1]

| | 水性分散液 (a) | | | | | | 耐水化剤 (b) | | | 皮膜耐水性 | | 貯蔵安定性 | 透明性 |
|-------|----------------|-------------|------------|------------|-----------------|-----------|----------|------------|----------|---------|------|-------|-----|
| | (B) | 重合度 | けん化度 (モル%) | エフレン (モル%) | 1,2-グリコール (モル%) | (A) / (B) | 粒子径 (nm) | (A)の割合 (%) | 吸水率 (%) | 溶出率 (%) | | | |
| 実施例 1 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 1.6 | 25/100 | 120 | 92 | - | 250 | 9.6 | ○ | ○ |
| 実施例 2 | PVA-2 | 1700 | 98 | 5 | 1.5 | 25/100 | 110 | 94 | - | 160 | 6.7 | ○ | ○ |
| 実施例 3 | PVA-3 | 1000 | 99.2 | 7 | 1.5 | 25/100 | 170 | 90 | - | 98 | 2.8 | ○ | ○ |
| 比較例 1 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 1.6 | 0/100 | - | - | - | 3400 | 75 | ○ | ○ |
| 比較例 2 | PVA-3 | 1000 | 99.2 | 7 | 1.6 | 0/100 | - | - | - | 250 | 11.2 | × | ○ |
| 実施例 4 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 50/100 | 90 | 95 | 酒石酸 | 360 | 16.4 | ○ | ○ |
| 実施例 5 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 150/100 | 230 | 78 | 酒石酸 | 380 | 17.1 | ○ | ○ |
| 比較例 3 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 500/100 | 550 | 45 | 酒石酸 | 510 | 34 | △ | ○ |
| 比較例 4 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 1.6 | 250/100 | 540 | 55 | 酒石酸 | 480 | 32 | △ | ○ |
| 比較例 5 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 500/100 | 450 | 30 | 酒石酸 | 1580 | 54 | △ | ○ |
| 実施例 6 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 50/100 | 90 | 95 | エフレン/アミン | 350 | 14.5 | △ | ○ |
| 実施例 7 | PVA-5 | 1700 | 98 | - | 2.2 | 50/100 | 70 | 98 | 酒石酸 | 270 | 8 | ○ | ○ |
| 実施例 8 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 1.6 | 25/100 | 120 | 92 | - | 260 | 10 | ○ | ○ |
| 比較例 6 | PVA-6 PVA-4 | 500 1700 | 88 88 | - | 1.6 | 41.7/100 | 1500 | 2 | - | 500 | 20 | △ | × |
| 比較例 7 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 58.8/100 | 1600 | 3 | - | 550 | 23 | △ | × |
| 比較例 8 | PVA-7 | 350 | 98.5 | - | 1.6 | 2000/100 | 2300 | 1 | - | 270 | 13 | △ | × |
| 比較例 9 | PVA-8 | 1000 | 97 | - | 1.6 | 235/100 | 1600 | 1 | - | 350 | 15 | × | × |

[0078] [表2]

| | 水性分散液 (a) | | | | | | 耐水化剤 (b) | | | 紙の耐水性 | | 貯蔵安定性 | 着色 |
|--------|-----------|------|------------|------------|---------|----------|--------------|----------|---------|--------|---------|-------|----|
| | (B) | 重合度 | けん化度 (モル%) | エチレン (モル%) | (A)/(B) | 粒子径 (nm) | (A)の結合割合 (%) | ウエットラフ | ウエットピック | ウエットラフ | ウエットピック | | |
| 実施例1-1 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 25/100 | 120 | 92 | - | 5 | 5 | 5 | ○ | ○ |
| 実施例1-2 | PVA-2 | 1700 | 98 | 5 | 25/100 | 110 | 94 | - | 5 | 5 | 5 | ○ | ○ |
| 実施例1-3 | PVA-3 | 1000 | 99.2 | 7 | 25/100 | 170 | 90 | - | 5 | 5 | 5 | ○ | ○ |
| 比較例1-1 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 0/100 | - | - | - | 2 | 2 | 2 | ○ | ○ |
| 比較例1-2 | PVA-3 | 1000 | 99.2 | 7 | 0/100 | - | - | - | 3 | 3 | 3 | × | ○ |
| 実施例1-4 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 50/100 | 90 | 95 | 酒石酸 | 4 | 4 | 4 | ○ | ○ |
| 実施例1-5 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 150/100 | 230 | 78 | 酒石酸 | 5 | 4 | 4 | ○ | ○ |
| 比較例1-3 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 500/100 | 550 | 45 | 酒石酸 | 5 | 3 | 3 | △ | ○ |
| 比較例1-4 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 250/100 | 540 | 55 | 酒石酸 | 5 | 3 | 3 | △ | ○ |
| 比較例1-5 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 500/100 | 450 | 30 | 酒石酸 | 3 | 2 | 2 | △ | ○ |
| 実施例1-6 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 50/100 | 90 | 95 | エチレンジアミン | 5 | 5 | 5 | △ | ○ |
| 比較例1-6 | PVA-9 | 1000 | 98 | - | 0/100 | - | - | エホキニ化合物 | 5 | 5 | 5 | × | △ |
| 実施例1-7 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 25/100 | 120 | 92 | - | 5 | 5 | 5 | ○ | ○ |

産業上の利用可能性

[0079] 本発明の水性分散液および組成物は、室温下での乾燥においても耐水性および透明性に優れた皮膜を形成し、同時に貯蔵安定性にも極めて優れているため、紙用コーティング剤、たとえば、紙用顔料コーティング剤、紙用表面コーティング剤、インクジェット紙用コーティング、感熱紙用コーティング剤として有用である。とくに紙用オーバーコーティング剤、とりわけ高温で熱処理のできない感熱紙オーバーコーティング剤として極めて有用である。

[0080] また、本発明の水性分散液および組成物は、合板二次加工用接着剤等の無機物あるいは有機物用接着剤、セラミックス用バインダー、顔料分散などの分散剤、架橋性エマルジョンの重合安定剤、ゼラチンブレンドあるいは感光性樹脂等の画像形成材料、菌体固定ゲルあるいは酵素固定ゲル等のハイドロゲル用基材、塗料用ビヒクル、無機質材料あるいは有機質材料の処理剤、たとえば表面コート剤にも有効に使用され、さらには、従来水溶性樹脂が使用されていた用途にも広範に使用できる。さらに、フィルム、シート、繊維などの成形物にも使用できる。

請求の範囲

- [1] エポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)を少なくとも20重量%含有する重合体およびビニルアルコール系重合体(B)からなり、重量比(A)/(B)が2/100~200/100であり、(B)に結合した(A)の重量割合が(A)の全重量に対して50%以上であり、かつ動的光散乱法による平均粒子径が500nm以下である樹脂の水性分散液。
- [2] ビニルアルコール系重合体(B)が、分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1~20モル%含有し、けん化度80モル%以上のビニルアルコール系重合体である請求項1記載の水性分散液。
- [3] α -オレフィン単位がエチレン単位である請求項2記載の水性分散液。
- [4] ビニルアルコール系重合体(B)が、1,2-グリコール結合を1.9モル%以上含有し、けん化度70モル%以上のビニルアルコール系重合体である請求項1記載の水性分散液。
- [5] ビニルアルコール系重合体(B)が、分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1~20モル%含有し、かつ α -オレフィン単位の含有量をXモル%とするとき、1,2-グリコール結合を $(1.7 - X/40) \sim 4$ モル%含有するビニルアルコール系重合体である請求項1記載の水性分散液。
- [6] 請求項1に記載の水性分散液(a)に耐水化剤(b)を配合した組成物。
- [7] 耐水化剤(b)が、多価カルボン酸である請求項6記載の組成物。
- [8] 請求項1に記載の水分散液または組成物を乾燥して得た樹脂粉末。
- [9] 請求項1に記載の水性分散液または該水性分散液を乾燥して得た樹脂粉末の水性再分散液からなる紙用コーティング剤。
- [10] 請求項1に記載の水性分散液または該水性分散液を乾燥して得た樹脂粉末の水性再分散液からなる感熱紙用コーティング剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008885

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08L29/04, C08K5/092, C08L57/10 | | |
|--|--|--|
| 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) Int.Cl. ⁷ C08L29/00-29/14, C08K5/092, C08L57/10 | | |
| 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 | | |
| 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 2003-138095 A (Kuraray Co., Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), (Family: none) | 1-10 |
| A | JP 2001-234018 A (Kuraray Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), (Family: none) | 1-10 |
| A | JP 2004-131720 A (Kuraray Co., Ltd.), 30 April, 2004 (30.04.04), & EP 1400557 A1 & KR 2004-25576 A | 1-10 |
| A | JP 2001-40231 A (Kuraray Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), (Family: none) | 1-10 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 05 August, 2005 (05.08.05) | | Date of mailing of the international search report 23 August, 2005 (23.08.05) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008885

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 2002-88214 A (Yunichika Chemical Kabushiki Kaisha), 27 March, 2002 (27.03.02), (Family: none) | 1-10 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L29/04, C08K5/092, C08L57/10

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.⁷ C08L29/00~29/14, C08K5/092, C08L57/10

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 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005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 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 2003-138095 A (株式会社クラレ) 2003.05.14 (ファミリーなし) | 1~10 |
| A | JP 2001-234018 A (株式会社クラレ) 2001.08.28 (ファミリーなし) | 1~10 |
| A | JP 2004-131720 A (株式会社クラレ) 2004.04.30 & EP 1400557 A1 & KR 2004-25576 A | 1~10 |

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
05.08.2005

国際調査報告の発送日
23.8.2005

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) | 4J | 8314 |
| 松浦 新司 | | |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 | | 3457 |

| 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 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2001-40231 A (株式会社クラレ) 2001.02.13 (ファミリーなし) | 1~10 |
| A | JP 2002-88214 A (ユニチカケミカル株式会社) 2002.03.27 (ファミリーなし) | 1~10 |