

(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2010-77385

(P2010-77385A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8K 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098	2H149
CO8J 3/24 (2006.01)	CO8J 3/24 CEXZ	4FO70
CO8L 29/04 (2006.01)	CO8L 29/04 A	4J002
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2009-66071 (P2009-66071)	(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3月18日 (2009.3.18)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-69645 (P2008-69645)	(72) 発明者	田中 晋一 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
(32) 優先日	平成20年3月18日 (2008.3.18)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	蔭山 秀樹 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
(31) 優先権主張番号	特願2008-98282 (P2008-98282)		
(32) 優先日	平成20年4月4日 (2008.4.4)	(72) 発明者	小野 裕之 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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-114150 (P2008-114150)		
(32) 優先日	平成20年4月24日 (2008.4.24)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-223462 (P2008-223462)		
(32) 優先日	平成20年9月1日 (2008.9.1)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋剤、架橋高分子、およびそれらの用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 架橋高分子形成に用いられる新規な架橋剤を提供すること。特に、アセトアセチル基含有ポリビニルアルコール系樹脂を架橋高分子化する架橋剤として好適であり、両者を混合水溶液とした際の安定性に優れ、耐水性と耐経時着色性に優れた架橋高分子が得られる架橋剤を提供すること。

【解決手段】 グリオキシル酸塩を含有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グリオキシル酸塩を含有することを特徴とする架橋剤。

【請求項 2】

グリオキシル酸塩が、グリオキシル酸の金属塩であることを特徴とする請求項 1 記載の架橋剤。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の架橋剤によって、該架橋剤と反応して架橋構造を形成しうる化合物が架橋されてなることを特徴とする架橋高分子。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 記載の架橋剤と反応して架橋構造を形成しうる化合物が、フェノール類であることを特徴とする請求項 3 記載の架橋高分子。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 記載の架橋剤と反応して架橋構造を形成しうる化合物がアセトアセチル基含有樹脂であることを特徴とする請求項 3 記載の架橋高分子。

【請求項 6】

アセトアセチル基含有樹脂がアセトアセチル基含有ポリビニルアルコール系樹脂であることを特徴とする請求項 5 記載の架橋高分子。

【請求項 7】

偏光フィルムと保護フィルムとの間に、請求項 6 記載の架橋高分子を含有する接着剤層を有することを特徴とする偏光板。

【請求項 8】

請求項 6 記載の架橋高分子を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とする感熱記録用媒体。

【請求項 9】

分散剤がアセトアセチル基含有ポリビニルアルコール系樹脂であり、分散媒中に請求項 1 または 2 記載の架橋剤を含むことを特徴とする水性エマルジョン組成物。

【請求項 10】

分散質がアセトアセチル基含有樹脂であり、分散媒中に請求項 1 または 2 記載の架橋剤を含むことを特徴とする水性エマルジョン組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋剤、かかる架橋剤によって架橋されてなる架橋高分子、およびそれらの用途に関する。

【背景技術】

【0002】

架橋高分子は分子鎖の動きが三次元方向に拘束されているため、通常、同種の線状高分子よりも強度、耐熱性、耐溶剤性等に優れている。

かかる架橋高分子は、(i) 単量体を架橋剤と共に重合し、網目状に高分子化したもの、(ii) 線状高分子が架橋剤によって分子間架橋されたもの、に大別される。

【0003】

なお、(i) による架橋高分子は、単量体と架橋剤とを予め反応させるて架橋性単量体としておき、これを加熱および必要に応じて触媒を用いて高分子化させて得られるものが多く、その代表例として、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を挙げることができる。これらはいずれも単量体である尿素類、メラミン類、フェノール類に架橋剤としてホルムアルデヒド等のアルデヒド化合物を付加してメチロール基とし、かかるメチロール基同士の縮合反応によって架橋構造を形成するものである。

【0004】

また、(ii) に関しては、種々の線状高分子に対してその架橋法が検討され、実用化

10

20

30

40

50

されている。中でも、水溶性樹脂である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。）は、架橋によって耐水性を付与することが可能であり、架橋構造形成が実用上極めて重要な樹脂の一つである。

かかるPVA系樹脂の場合、主鎖に結合する水酸基を架橋基として用いた例も広く知られているが、架橋効率を高め、強固な架橋構造を形成させるためには、反応性を有する変性PVA系樹脂を用いることが好ましく、例えば、アセトアセチル基を有するPVA系樹脂が高い耐水性が求められる用途に用いられている。

【0005】

かかるアセトアセチル基含有PVA系樹脂（以下、アセトアセチル基含有PVA系樹脂をAA化PVA系樹脂と略記する。）の架橋剤としては種々の化合物が知られており、中でもアルデヒド化合物がアセトアセチル基との反応性に優れ、比較的低温で架橋反応が進行することから様々な用途に広く用いられている。

例えばAA化PVA系樹脂をジアルデヒド化合物であるグリオキザールで架橋して得られた架橋高分子は、感熱記録用媒体の表面保護層（例えば、特許文献1参照。）や、偏光板における偏光フィルムと保護フィルムとの接着層（例えば、特許文献2参照。）等に好適に用いられている。

また、エチレン性不飽和単量体に由来する繰り返し構造単位を含む重合体を分散質とし、分散剤としてAA化PVA系樹脂を用いて得られた水性エマルジョンに対し、架橋剤としてグリオキザールを用い、かかるエマルジョンの乾燥被膜に耐水性を付与した例も知られている（例えば、特許文献3参照。）

【0006】

さらに近年では、AA化PVA系樹脂とアルデヒド化合物の混合水溶液のポットライフを延ばす目的でアルデヒド基が保護された化合物を用いることも検討されており、例えば、アルデヒド基がグルコース等の多価アルコールによって保護されたアセタール化合物をAA化PVA系樹脂の架橋剤として用いて得られた感熱記録用媒体が提案されている（例えば、特許文献4参照。）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平9-164763号公報

【特許文献2】特開平7-198945号公報

【特許文献3】特開平11-279509号公報

【特許文献4】特開2004-291519号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このように、アルデヒド化合物はフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂における架橋剤として、および線状高分子、特にAA化PVA系樹脂に対する架橋剤として広く用いられているが、その代表的化合物であるホルムアルデヒドは極めて強い刺激臭をもち、作業環境を悪化させたり、製品中に残存して臭気の原因となる場合があった。

【0009】

また、アルデヒド化合物をAA化PVA系樹脂の架橋剤として用いる場合、通常は両者を含有する水溶液とした後、各種用途に適用されるが、その場合、アルデヒド基とアセトアセチル基との反応性が高いため、室温で架橋反応が進行し、使用中あるいは保存時に水溶液が増粘して作業性が低下したり、最終的にはゲル化して使用できなくなる場合があった。

さらに、AA化PVA系樹脂をホルムアルデヒドやグリオキザールなどの、現在多用されているアルデヒド化合物によって架橋して得られた架橋高分子は、その保存環境によっては経時によって着色するという問題点があった。

【0010】

なお、特許文献4には、ホルムアルデヒドのアルデヒド基がグルコース等のポリオール化合物によってアセタール化された化合物がAA化PVA系樹脂の架橋剤として提案されているが、かかる化合物を架橋剤として用いた場合、AA化PVA系樹脂との混合水溶液の安定性、および得られた架橋高分子の経時着色性は若干改善されるものの、まだまだ改善の余地があるものであった。

【0011】

すなわち、本発明は架橋高分子形成に用いられるアルデヒド系架橋剤であって、臭気がなく、安全性に優れ、さらに、AA化PVA系樹脂の架橋剤として用いた場合、その混合水溶液の安定性に優れ、耐水性に優れ、経時着色が小さい架橋高分子が得られる架橋剤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】

【0012】

本発明者は、上記事情に鑑み、鋭意検討した結果、グリオキシル酸塩を含む架橋剤によって本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0013】

かかるグリオキシル酸塩は、分子内にアルデヒド基を有し、かかるアルデヒド基が、尿素類、メラミン類、フェノール類などの単量体、あるいは線状高分子の官能基、特にアセトアセチル基と反応することによってこれらの架橋剤として機能するものである。

なお、本発明の架橋剤は有効成分としてグリオキシル酸塩を含むものであるが、かかる有効成分とは、実質的に架橋剤として機能することを意味するものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明の架橋剤は、アルデヒド基を有効な官能基とする架橋剤であり、ホルムアルデヒド等と比較して、臭気がなく、安全性に優れるという特徴を有するものである。さらに、本発明の架橋剤は、これを用いて得られる架橋構造物に、帯電防止性を付与することが可能である。

【0015】

また、本発明の架橋剤は線状高分子、特にAA化PVA系樹脂の架橋剤として有用であり、架橋反応性に優れるとともに、AA化PVA系樹脂との混合水溶液とした際の粘度安定性に優れ、ポットライフが長いという特徴を有し、また、得られる架橋高分子は耐水性に優れ、経時での着色が極めて少ないという特徴を有するものである。

【0016】

なお、AA化PVA系樹脂の架橋剤としてグリオキシル酸は公知であるが、AA化PVA系樹脂のグリオキシル酸による架橋高分子は十分な耐水性を示さないのに対し、本発明のグリオキシル酸塩を有効成分とする架橋剤を用いると、耐水性に優れた架橋高分子が得られる。これは、グリオキシル酸塩の水溶性がグリオキシル酸と比較して著しく小さいことから推測すると、架橋構造中に導入されたグリオキシル酸塩に由来するカルボン酸塩基が、カルボン酸基よりも親水性が小さいことによるものと推測される。

【0017】

また、本発明の架橋剤はAA化PVA系樹脂との混合水溶液とした際の粘度安定性に優れるものであるが、その理由としては、分子中のカルボン酸塩基が水溶液中で電離し、カルボン酸イオン(COO^-)となることによってアルデヒド炭素の電子密度を増大させ、その結果、アセトアセチル基の活性メチレンによる求核攻撃を受けにくくなったことによるものと推測される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】架橋剤(A1)(グリオキシル酸ナトリウム)の ^{13}C -NMRスペクトル

【図2】架橋剤(A2)(グリオキシル酸カルシウム)の ^{13}C -NMRスペクトル

【図3】フェノールに架橋剤(A1)(グリオキシル酸ナトリウム)が付加した生成物の ^{13}C -NMRスペクトル

10

20

30

40

50

【図 4】フェノールに架橋剤（A 2）（グリオキシル酸カルシウム）が付加した生成物の¹³C-NMR スペクトル

【発明を実施するための形態】

【0019】

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。

以下、本発明について詳細に説明する。

【0020】

〔グリオキシル酸塩〕

まず、本発明の架橋剤中に有効成分として含有されるグリオキシル酸塩について説明する。

かかるグリオキシル酸塩としては、グリオキシル酸の金属塩やアミン塩などが挙げられ、金属塩としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅などの遷移金属、その他の亜鉛、アルミニウムなどの金属とグリオキシル酸の金属塩、また、アミン塩としては、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンなどのアミン類とグリオキシル酸の塩が挙げられる。

特に、耐水性に優れた架橋高分子が得られる点から金属塩、特にアルカリ金属、およびアルカリ土類金属の塩が好ましく用いられる。

【0021】

また、本発明においては、架橋構造に導入されるカルボン酸塩基の親水性がカルボン酸基と比較して小さいことが架橋高分子の耐水性の向上に寄与しているものと考えており、グリオキシル酸塩としても、より水への溶解度が小さいグリオキシル酸塩が好ましく、具体的には、23℃における水への溶解度が0.01～100%、特に0.1～50%、さらに0.5～20%のものが好ましく用いられる。例えば、グリオキシル酸ナトリウムの溶解度は約17%であり、グリオキシル酸カルシウムの溶解度は約0.7%である。

【0022】

グリオキシル酸塩の製造法は、公知の方法を用いることができるが、例えば、（1）グリオキシル酸の中和反応による方法、（2）グリオキシル酸と酸解離定数がグリオキシル酸より大きい酸の塩との塩交換反応による方法、（3）グリオキシル酸エステルのアルカリ加水分解による方法（例えば、特開2003-300926号公報参照。）などを挙げることができる。特に、グリオキシル酸との中和反応に用いるアルカリ性化合物の水溶性が高い場合は（1）の方法が、また得られるグリオキシル酸塩の水溶性が低く、酸解離定数がグリオキシル酸より大きい酸の塩の水溶性が高い場合は（2）の方法が好ましく用いられる。

【0023】

なお、（1）の方法は通常、水を媒体として行われ、グリオキシル酸とアルカリ性化合物、例えば、各種金属の水酸化物やアミン化合物を水中で反応させ、析出したグリオキシル酸塩を濾別し、乾燥して製造することができる。

また、（2）の方法も一般的に水中で行われ、（1）の方法と同様にしてグリオキシル酸塩を得ることができる。なお、（2）の方法において用いられるグリオキシル酸より解離定数が大きい酸の塩としては、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム等の脂肪族カルボン酸のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属塩を挙げることができる。

【0024】

また、グリオキシル酸塩を合成したのち、これを単離せずに、系中で上述の（1）あるいは（2）の反応を行い、生成したグリオキシル酸塩をそのまま用いることも可能である。

【0025】

なお、本発明の架橋剤には、グリオキシル酸塩の製造に用いられる原料や原料に含まれ

10

20

30

40

50

る不純物、製造時の副生成物等が含まれる可能性があり、例えば、グリオキシル酸、金属水酸化物、アミン化合物、脂肪族カルボン酸塩、グリオキザール、シュウ酸、またシュウ酸塩、グリコール酸またはグリコール酸塩などが含有される場合がある。

【0026】

特に、原料としてグリオキシル酸を用いる場合には、その製造時の副生成物であるグリオキザールが架橋剤中に含有される可能性があり、かかるグリオキザールの含有量は0重量%であることが最も望ましいが、5重量%以下、特に2重量%以下、さらに1重量%以下であることが好ましい。グリオキザールの含有量が多いと、AA化PVA系樹脂と混合した水溶液の安定性が低下し、ポットライフが短くなったり、得られるAA化PVA系樹脂の架橋高分子がその保存条件によっては経時で着色する場合がある。

10

【0027】

また、本発明におけるグリオキシル酸塩は、そのアルデヒド基が、メタノール、エタノールなどの炭素数が3以下のアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの炭素数が3以下のジオール等によってアセタール化、およびヘミアセタール化された化合物を包含するものである。かかるアセタール基、およびヘミアセタール基は、水中、あるいは高温下では容易にアルコールが脱離し、アルデヒド基と平衡状態をとるため、アルデヒド基と同様に各種単量体や官能基と反応し、架橋剤として機能するものである。

【0028】

〔架橋高分子〕

次に、本発明の架橋高分子について説明する。本発明の架橋高分子は、本発明の架橋剤と反応して架橋構造を形成しうる化合物が、本発明の架橋剤によって架橋されてなるもので、(i)単量体が本発明の架橋剤によって網目状に高分子化されたもの、(ii)線状高分子が本発明の架橋剤によって分子間架橋されたもの、に大別される。

20

【0029】

〔架橋高分子(i)〕

まず、単量体が本発明の架橋剤とともに重合し、網目状に高分子化された架橋高分子、いわゆる熱硬化性樹脂タイプの架橋高分子について説明する。

かかる架橋高分子は、単量体と架橋剤とを予め反応させて、架橋基を有する架橋性単量体としておき、これを加熱および必要に応じて触媒を用いて高分子化する場合が多く、以下、本発明の架橋剤を用いた架橋性単量体について説明する。

30

【0030】

かかる架橋性単量体の原料となる単量体としては、従来のホルムアルデヒド等のアルデヒド化合物を架橋剤とする熱硬化性樹脂に用いられるものであれば同様に使用することができる。具体例としては、フェノール類、尿素、メラミンなどのアミン系化合物、アセトンなどのケトン系化合物などを挙げることができ、特にフェノール類が好適である。

【0031】

かかるフェノール類の具体例としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2-プロピオフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-プロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-プロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-sec-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、3-シクロヘキシルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、2-ドデシルフェノール、3-ドデシルフェノール、4-ドデシルフェノール、2-オクタデシルフェノール、3-オクタデシルフェノール、4-オクタデシルフェノール、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、2-メチル-4-tert-ブチルフェノール、3-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、o-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2-メチル-4-イソプロ

40

50

ペニルフェノール、2-エチル-4-イソプロペニルフェノールなどのアルキルフェノール類、フルオロフェノール、クロロフェノール、ブromoフェノール、ヨードフェノールなどのハロゲン化フェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノールなどのフェニルフェノール類、2-ナフチルフェノール、3-ナフチルフェノール、4-ナフチルフェノールなどのナフチルフェノール類、o-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-エトキシフェノール、o-エトキシフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、o-プロポキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノールなどのアルコキシフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(2-メチルフェノール)A、ビス(2-メチルフェノール)F、ビスフェノールS、ビスフェノールE、ビスフェノールZ、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、レゾシノール、ヒドロキノン、ピロガロールなどのポリヒドロキシフェノール類、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレンなどのナフタレン類などを挙げられるが、これらには限定されず、また、それぞれを単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0032】

これら単量体に対する本発明の架橋剤の付加反応は、通常、アルカリ性触媒を用いた溶液反応あるいは無溶剤反応であり、かかるアルカリ性触媒としては、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、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミンなどのアミン化合物などが好適である。

かかるアルカリ性触媒の使用量は、通常反応系のpHが8~12、さらにpH9~11の範囲となるようにすればよい。アルカリ性触媒の使用量が少なく、pHが低い場合には反応に長時間を要するため経済的ではなく、使用量を増やしてpHを高くすると、それに比例して反応速度は大きくなるが、pHが12を超えると反応速度は一定あるいは低下傾向となる。

【0033】

また、かかる付加反応で用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、あるいは水などを挙げることができる。特に、得られる付加化合物、すなわち架橋性単量体を固体状で使用する場合には、水溶液中で反応を行い、析出する反応生成物を取り出す方法が好ましく用いられる。また、得られる架橋性単量体を溶剤溶液として各種基材に塗布、含浸するような場合には、アルコール系溶剤やケトン系溶剤を用いることが好ましい。

【0034】

各単量体に対する本発明の架橋剤の使用量は、単量体の種類によって異なるが、架橋高分子を得るためにはモル比で2倍を超えることが必須であり、上限は、各々の単量体へのアルデヒド化合物の最大付加量であり、通常は上限付近で行われる。例えば、フェノール類を用いる場合にはモル比で2~3倍、尿素類の場合は2~4倍、メラミン類の場合には2~6倍である。

なお、かかる付加反応の反応温度は特に限定されるものではなく、室温~使用する溶剤の沸点の範囲内でおこなえばよい。ただし、あまりに高温で行うと、付加反応でとまらず、架橋反応がおこる可能性があるので、好ましくない。同様に、溶液反応の場合、あまりに高濃度で行うことは好ましくない。

【0035】

上述の付加反応によって、原料として用いる単量体に本発明の架橋剤が複数付加した架橋性単量体得られるが、通常、付加量が異なるものの混合物である。その構造は原料として用いる単量体によって異なるが、フェノールを用いる場合、水酸基のオルト位、およびパラ位に付加反応が起こり、例えば下記式(A)に示す化合物が得られる。

なお、式中のXは金属元素を表わし、グリオキシル酸塩がアルカリ金属のような一価金属の塩である場合を代表的に例示しているが、アルカリ土類金属のような多価金属の場合

10

20

30

40

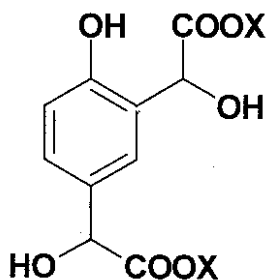
50

、他の架橋構造、あるいはフリーのグリオキシル酸と金属を共有している場合がある。

【0036】

式(A)

【化1】



10

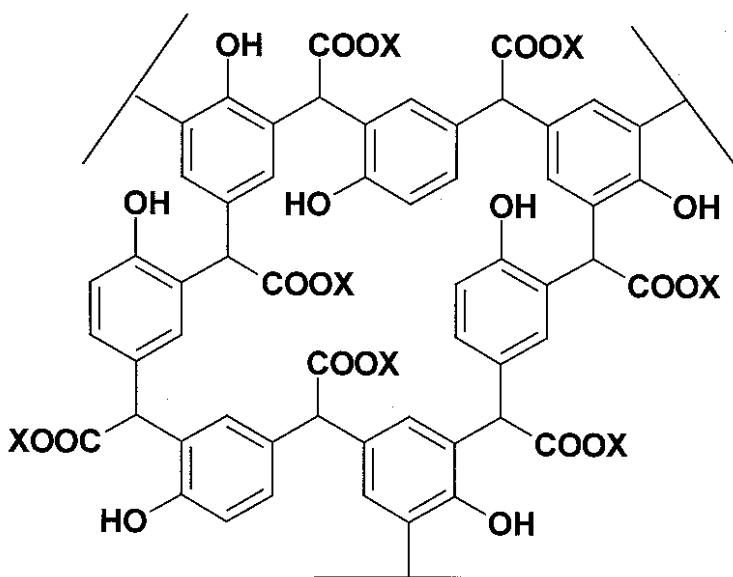
【0037】

かくして得られる架橋性単量体は、加熱することによってまず水酸基同士が脱水縮合してエーテル結合となり、さらに一分子の $\text{OHC}-\text{COOX}$ が脱離することでメチレン結合となって、強固な架橋構造を有する架橋高分子が形成される。下記式(B)に、単量体としてフェノールを用いた場合の架橋高分子の構造例の一部を示す。

【0038】

式(B)

【化2】



20

30

【0039】

かくして得られる架橋高分子は強度と耐熱性に優れるものであり、各種成形品や結合剤として広く用いられている。特に、フェノール類を原料とする架橋性単量体は一般にレゾール型フェノール樹脂と呼ばれ、合板用等の各種接着剤やバインダー、さらに、これを紙や布に含浸して乾燥したものを積層して熱架橋して得られる積層体は、プリント配線基板などに用いることができる。また、尿素類から得られる架橋高分子は、例えば、日用品等の各種成形品として、メラミン類から得られる架橋性単量体は塗料、接着剤の成分として、さらにそれを架橋して得られる架橋高分子は、食器、化粧板などの成形品として用いることができる。

40

【0040】

以上、フェノール類、尿素類、メラミン類などの単量体に、アルカリ性条件下で本発明の架橋剤を付加させて得られる、架橋性官能基を有する架橋性単量体および架橋高分子について説明してきたが、フェノール類に酸性条件下でアルデヒド化合物を反応させると、フェノール核へのアルデヒド付加によるメチロール基形成と同時にその縮合反応がおり

50

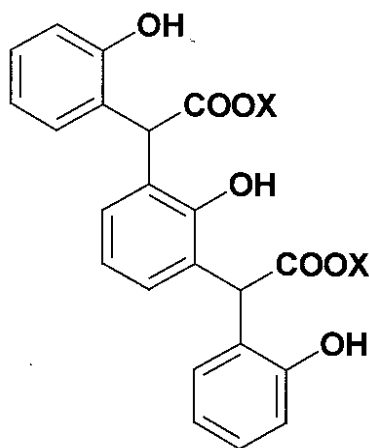
、架橋性官能基を有さない多核体（通常、6核体以下）が得られ、これは、通常、ノボラック型フェノール樹脂と呼ばれている。

かかるノボラック型フェノール樹脂を得るためのアルデヒド化合物として本発明の架橋剤を用いることが可能であり、それによって得られるノボラック型フェノール樹脂は、例えば、下記に示す構造のものである。

なお、式中のXは金属元素を表わす。

【0041】

【化3】



10

20

【0042】

かかるノボラック型フェノール樹脂の原料となるフェノール類としては、上述のレゾール型フェノール樹脂の場合と同様、各種フェノール類を用いることができる。

ノボラック型フェノール樹脂の製造法としては、公知の方法を用いることができるが、一般的には、フェノール類と本発明の架橋剤であるアルデヒド化合物とを、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸類、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸などのリン酸類、エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸、アミノトリスメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸などの有機ホスホン酸類、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸類、などの酸性触媒の存在下に、通常50℃～還流温度で1～50時間反応させて得られるものである。

30

【0043】

ノボラック型フェノール樹脂を製造する際の、フェノール類に対する本発明の架橋剤の使用量は、通常、フェノール類1モルに対し、0.3～1モル程度であり、かかる使用量が少なすぎると十分に架橋されず、逆に多すぎると架橋反応が進みすぎて、分子量が大きくなりすぎ、その後の取り扱いが困難になる傾向がある。

【0044】

かくして得られる本発明の架橋剤を用いたノボラック型フェノール樹脂は、これに更にアンモニア、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物などのアルカリ性触媒とともにアルデヒド化合物、望ましくは、本発明の架橋剤を加えて加熱することで、さらに架橋反応が進行し、式(B)で示したものと同様の構造を有する架橋高分子が得られる。

40

その用途としては、通常のノボラック型フェノール樹脂が用いられる用途であれば、同様に使用することができ、例えば、木粉やガラス繊維、炭酸カルシウムなどのフィラーと混合し、射出成形や押出し成形、プレス成形などによって所定の型に充填したのち熱硬化させ、耐熱性、耐溶剤性、強度等に優れた成形物が得られ、電子部品、各種機器の筐体などとして用いることが可能である。

【0045】

さらに、かくして得られる本発明の架橋剤を用いたノボラック型フェノール樹脂は、そのフェノール性水酸基をエピハロヒドリンと反応させてグリシジル基を導入し、エポキシ樹脂として利用することが可能である。

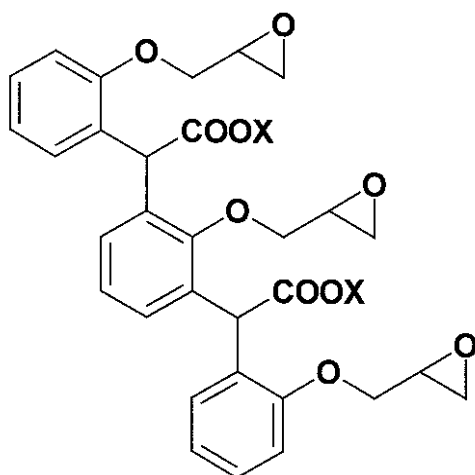
50

本発明の架橋剤を用いて得られるノボラック型フェノール樹脂からなるエポキシ樹脂の代表的構造を下記に示す。

なお、式中の X は金属元素を表わす。

【0046】

【化4】



10

【0047】

かかるエポキシ樹脂は、前記ノボラック型フェノール樹脂中のフェノール性水酸基 1 モルに対し、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、β-メチルエピクロロヒドリンなどのエピハロヒドリンを 2～20 モル添加し、さらに、触媒として、上記フェノール性水酸基 1 モルに対して 0.9～2 モル%の塩基性触媒を一括添加、あるいは徐々に添加しながら 10～200℃の温度で 0.5～10 時間反応させることで得ることができる。

20

【0048】

かかる反応に用いられる塩基性触媒としては、具体的には、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などを挙げることができ、好ましくは水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが用いられる。

また、かかる反応は、無溶媒で行うことも可能であるが、好ましくはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブタノールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジエトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性有機溶剤等を溶媒として用いる溶液反応で行うことが好ましい。なお、かかる溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、極性を調整するために、二種以上の溶媒を組み合わせ用いてもよい。

30

【0049】

かくして得られる本発明の架橋剤を用いたノボラック型フェノール樹脂によるエポキシ樹脂は、アミン化合物等の硬化剤と混合し、必要に応じて加熱することで架橋高分子とすることができ、通常のエポキシ樹脂が用いられる用途に適用することが可能である。

40

【0050】

〔架橋高分子 (ii)〕

次に、本発明の架橋剤を用いて線状高分子を分子間架橋して得られる架橋高分子について説明する。

【0051】

かかる架橋高分子に用いられる線状高分子としては、アルデヒド基と反応しうる官能基を有するものであれば特に限定されず、かかる官能基としては、アセトアセチル基、カルボキシル基、ケイ素基、スルホン酸基、カチオン基、エチレン基、アクリルアミド基、アミド基などを挙げることができ、中でもアセトアセチル基は本発明の架橋剤との反応性に優れる点から、最も好ましい官能基である。

50

【0052】

また、アセトアセチル基などの官能基を側鎖に有する高分子としては、線状高分子であれば特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66などのポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸メチルなどのポリビニル系樹脂、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのポリジオレフィン系樹脂、ポリアセタール、ポリエチレンオキサイドなどのポリエーテル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ホルムアルデヒド系樹脂、ポリオール系樹脂などを挙げることができる。なお、これらの線状高分子は、直鎖状であっても、分岐状であっても構わない。

10

【0053】

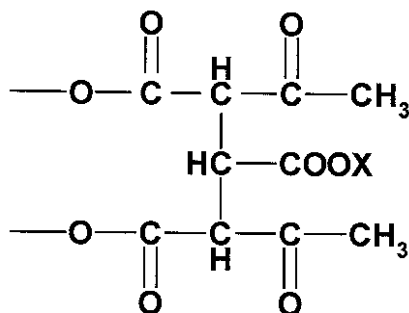
線状高分子中のアセトアセチル基と本発明の架橋剤との反応は、アセトアセチル基の二つのカルボニル基にはさまれた活性メチレンがグリオキシル酸塩中のアルデヒド炭素に求核攻撃することによって起こり、その架橋構造部分は下記構造式に示すものであると推測される。

なお、式中のXは金属元素を表わし、グリオキシル酸塩がアルカリ金属のような一価金属の塩である場合を代表的に例示しているが、アルカリ土類金属のような多価金属の場合、他の架橋構造、あるいはフリーのグリオキシル酸と金属を共有している場合がある。

20

【0054】

【化5】



30

【0055】

かかるアセトアセチル基は共重合、あるいは後反応のいずれかの方法で前述の高分子に導入すればよい。

共重合によってアセトアセチル基を有する線状高分子を製造する場合に用いられる単量体は、アセトアセチル基を有し、その他の部分の構造については、重合方法や主となる単量体との共重合性等に応じて適宜選択すればよいが、特にエチレン性不飽和単量体である、アセト酢酸ビニルやアセトアセトキシアルキル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

また、後反応によってアセトアセチル基を導入する方法としては、線状高分子中の水酸基とアセト酢酸エステルとのエステル交換反応、同様にアミノ基とアセト酢酸アミドとのアミド交換反応、あるいは水酸基やアミノ基にジケテンを反応させる方法などを挙げることができる。

40

【0056】

共重合によってアセトアセチル基を有する線状高分子を製造する際に用いられるアセト酢酸ビニルやアセトアセトキシアルキル（メタ）アクリレートは、酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂にアセトアセチル基を導入する場合に広く用いられている。例えば、特開2001-342219号公報には、かかるアセトアセチル基を有する単量体とエチレン性不飽和単量体を乳化重合して得られた水性エマルジョンが開示されている。

このアセトアセチル基を有する重合体を分散質とする水性エマルジョンに、本発明の架

50

橋剤を配合することによって、かかるエマルジョンから得られる乾燥皮膜に優れた耐水性を付与することが可能である。

なお、かかる水性エマルジョンを噴霧乾燥することによって得られたパウダーエマルジョンに対して本発明の架橋剤を配合する場合には、かかるパウダーエマルジョンに本発明の架橋剤をドライブレンドする方法、架橋剤水溶液を噴霧して混合する方法、およびパウダーエマルジョンを水に再分散して水性エマルジョンとした後に配合する方法、のいずれも可能である。

【0057】

かかる水性エマルジョンに対する、本発明の架橋剤の配合量は、通常、水性エマルジョンの固形分100重量部に対して架橋剤が0.01~100重量部、特に0.1~50重量部、さらに0.5~10重量部である範囲が好ましく用いられる。また、水性エマルジョン中のアセトアセチル基を有する重合体中のアセトアセチル基量(Y)に対する架橋剤中のアルデヒド基量(X)のモル比(X/Y)は、通常、0.01~20、好ましくは0.05~10、特に0.1~5の範囲が好ましく用いられる。かかる架橋剤の配合量、あるいは架橋剤中のアルデヒド基量が少なすぎると、架橋に長時間を要したり、得られた架橋高分子の耐溶剤性が不十分となる傾向があり、逆に多すぎると、その使用環境等によっては、架橋剤配合後の水性エマルジョンが増粘しやすくなり、ポットライフが短くなる傾向がある。

【0058】

また、線状高分子を架橋させることによって耐熱性や耐溶剤性を向上させることが可能であるが、特にPVA系樹脂の場合、本来は水溶性であるものが、架橋高分子とすることによって耐水性が向上することから、架橋の効果が極めて顕著である。さらに、本発明の架橋剤の主成分であるグリオキシル酸塩は分子内にイオン性基(カルボン酸塩)を有することからPVA系樹脂およびアセトアセチル基との親和性に優れており、その結果、架橋密度のばらつきが少ない、均一性の高い架橋構造が得られる。

従って、本発明の架橋剤は、AA化PVA系樹脂と組み合わせることによって、その能力を最も強く発揮できるものと考えられる。

以下、AA化PVA系樹脂およびその架橋高分子について詳細に説明する。

【0059】

[AA化PVA系樹脂とその架橋高分子]

本発明に用いるAA化PVA系樹脂とは、側鎖にアセトアセチル基を有するPVA系樹脂である。

かかるAA化PVA系樹脂の製造法としては、特に限定されるものではないが、例えば、PVA系樹脂とジケテンを反応させる方法、PVA系樹脂とアセト酢酸エステルを反応させてエステル交換する方法、酢酸ビニルとアセト酢酸ビニルの共重合体をケン化する方法等を挙げることができるが、製造工程が簡略で、品質の良いAA化PVA系樹脂が得られることから、PVA系樹脂とジケテンを反応させる方法で製造するのが好ましい。以下、かかる方法について説明する。

【0060】

原料となるPVA系樹脂としては、一般的にはビニルエステル系モノマーの重合体のケン化物又はその誘導体を用いられ、かかる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、ピバリン酸ビニル、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、経済性の点から酢酸ビニルが好ましく用いられる。

【0061】

また、ビニルエステル系モノマーと該ビニルエステル系モノマーと共重合性を有するモノマーとの共重合体のケン化物等を用いることもでき、かかる共重合モノマーとしては、例えばエチレンやプロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘ

10

20

30

40

50

キセーン-1-オール、3, 4-ジヒドロキシ-1-ブテン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、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸類、その塩、モノエステル、あるいはジアルキルエステル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタ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等のオレフィンスルホン酸類あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエチレンカーボネート、2, 2-ジアルキル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン、グリセリンモノアリルエーテル、等のビニル化合物、酢酸イソプロペニル、1-メトキシビニルアセテート等の置換酢酸ビニル類、塩化ビニリデン、1, 4-ジアセトキシ-2-ブテン、1, 4-ジヒドロキシ-2-ブテン、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

10

【0062】

更に、ポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシエチレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(1-(メタ)アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル)エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等のポリオキシアルキレン基含有モノマー、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、2-アクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、3-ブテントリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド等のカチオン基含有モノマー等も挙げられる。

20

なお、かかる共重合モノマーの導入量はモノマーの種類によって異なるため一概にはいえないが、通常は全構造単位の10モル%以下、特には5モル%以下であり、多すぎると水溶性が損なわれたり、架橋剤との相溶性が低下したりする場合があるため好ましくない。

30

【0063】

又、ビニルエステル系モノマーおよびその他のモノマーを重合、共重合する際の重合温度を高温にすることにより、主として生成する1, 3-結合に対する異種結合の生成量を増やし、PVA主鎖中の1, 2-ジオール結合を1. 6~3. 5モル%程度としたものを使用することが可能である。

【0064】

上記ビニルエステル系モノマーの重合体および共重合体をケン化して得られるPVA系樹脂とジケテンとの反応によるアセトアセチル基の導入には、PVA系樹脂とガス状或いは液状のジケテンを直接反応させても良いし、有機酸をPVA系樹脂に予め吸着吸蔵せしめた後、不活性ガス雰囲気下でガス状または液状のジケテンを噴霧、反応するか、またはPVA系樹脂に有機酸と液状ジケテンの混合物を噴霧、反応する等の方法が用いられる。

40

【0065】

上記の反応を実施する際の反応装置としては、加温可能で攪拌機の付いた装置であれば十分である。例えば、ニーダー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、その他各種ブレンダー、攪拌乾燥装置を用いることができる。

【0066】

かくして得られるAA化PVA系樹脂の平均重合度は、その用途によって適宜選択すればよいが、通常、300~4000であり、特に400~3500、さらに500~30

50

00のものが好適に用いられる。かかる平均重合度が小さすぎると、十分な耐水性が得られなかったり、十分な架橋速度が得られなくなる傾向があり、逆に大きすぎると、水溶液として使用した場合に、その粘度が高くなりすぎ、基材への塗工が困難になるなど、各種工程への適用が難しくなる傾向がある。

【0067】

また、本発明に用いられるAA化PVA系樹脂のケン化度は、通常、80モル%以上であり、さらには85モル%以上、特には90モル%以上ものが好適に用いられる。かかるケン化度が低い場合には、水溶液とすることが困難になったり、水溶液の安定性が低下したり、得られる架橋高分子の耐水性が不十分となる傾向がある。なお、平均重合度およびケン化度はJIS K6726に準じて測定される。

10

【0068】

また、AA化PVA系樹脂中のアセトアセチル基含有量（以下AA化度と略記する。）は、通常、0.1～20モル%であり、さらには0.2～15モル%、特には0.3～10モル%であるものが一般的に広く用いられる。かかる含有量が少なすぎると、耐水性が不十分となったり、十分な架橋速度が得られなくなる傾向があり、逆に多すぎると、水溶性が低下したり、水溶液の安定性が低下する傾向がある。

【0069】

また、本発明においては、AA化PVA系樹脂は、水酸基平均連鎖長が10以上のものが通常用いられ、さらには15以上のものが好適に用いられる。かかる水酸基連鎖長が短すぎると得られる架橋反応物の耐水性が低下する傾向がある。

20

【0070】

なお、「水酸基平均連鎖長」〔 $l(OH)$ 〕とは、内部標準物質として3-（トリメチルシリル）-2, 2, 3, 3- d_4 -プロピオン酸ナトリウム塩（3-（trimethylsilyl）propionic-2, 2, 3, 3- d_4 -acid sodium salt）を使用する ^{13}C -NMR測定（溶媒： D_2O ）において38～46ppmの範囲に見られるメチレン炭素部分に基づく吸収〔（OH, OH）dyadの吸収＝43～46ppmの間にピークトップをもつ吸収、（OH, OR）dyadの吸収＝41～43ppmの間にピークトップをもつ吸収、（OR, OR）dyadの吸収＝38～41ppmの間にピークトップをもつ吸収〕の吸収強度比から求められるもので、下記式より算出される値である。

30

$$l(OH) = [2(OH, OH) + (OH, OR)] / (OH, OR)$$

（ただし、（OH, OR）、（OH, OH）の各吸収強度比は、いずれもモル分率で計算するものとする。）

かかる水酸基平均連鎖長およびその測定方法に関しては、「ポパール」（発行所：高分子刊行会、248ページ、1981）およびMacromolecules, Vol. 10, p532（1977）に詳述されている。

【0071】

かかるAA化PVA系樹脂の水酸基平均連鎖長をコントロールする方法は、特に限定されないが、原料として用いるPVA系樹脂製造時の、ポリ酢酸ビニル等のケン化工程において、20℃における誘電率が32以下となるような溶媒の存在下でアルカリケン化を行うことが好ましく、通常、誘電率は6～28で行われ、さらに12～25の誘電率で行うことが好ましい。誘電率が高すぎると、PVA系樹脂中の残存酢酸基の配列のブロック性が低下し、得られるAA化PVA系樹脂の水酸基連鎖長が短くなる傾向がある。

40

【0072】

20℃における誘電率が32以下の溶媒としては、メタノール（31.2）、酢酸メチル／メタノール＝1／3（27.1）、酢酸メチル／メタノール＝1／1（21.0）、酢酸メチル／メタノール＝3／1（13.9）、酢酸メチル（7.03）、イソプロピルアセテート（6.3）、トリクロロエチレン（3.42）、キシレン（2.37）、トルエン（2.38）、ベンゼン（2.28）、アセトン（21.4）などがあげられる。これらの中では、酢酸メチル／メタノールの混合溶媒が好ましく用いられる。

50

【0073】

本発明においては、PVA系樹脂のすべてがAA化PVA系樹脂であることが好ましいが、AA化PVA系樹脂以外のPVA系樹脂が併用されていてもよく、その含有量は通常20重量%以下であり、特に10重量%以下であることが好ましい。

かかるAA化PVA系樹脂以外の各種のPVA系樹脂の例としては、未変性のPVAや各種変性PVA系樹脂、例えば、ビニルエステル系モノマーと該ビニルエステル系モノマーと共重合性を有するモノマーとの共重合体のケン化物等を用いることができ、かかるモノマーとしては、例えばエチレンやプロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、3,4-ジヒドロキシ-1-ブテン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、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸類、その塩、モノエステル、あるいはジアルキルエステル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタ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等のオレフィンスルホン酸類あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエチレンカーボネート、2,2-ジアルキル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン、グリセリンモノアリルエーテル等のビニル化合物、酢酸イソプロペニル、1-メトキシビニルアセテート等の置換酢酸ビニル類、塩化ビニリデン、1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

【0074】

また、本発明のAA化PVA系樹脂には、製造工程で使用あるいは副生した酢酸ナトリウムなどのアルカリ金属の酢酸塩（主として、ケン化触媒として用いたアルカリ金属水酸化物とポリ酢酸ビニルのケン化によって生成した酢酸との反応物等に由来）、酢酸などの有機酸（PVA系樹脂にアセト酢酸エステル基を導入する際の、ジケテンとの反応時にPVAに吸蔵させた有機酸等に由来）、メタノール、酢酸メチルなどの有機溶剤（PVA系樹脂の反応溶剤、AA化PVA製造時の洗浄溶剤等に由来）が一部残存していても差し支えない。

【0075】

かくして得られるAA化PVA系樹脂を、本発明の架橋剤によって架橋して得られる架橋高分子は、上記の如きAA化PVA系樹脂とグリオキシル酸塩を反応して得られるものであり、かかる架橋反応において、AA化PVA系樹脂とグリオキシル酸塩を有効成分とする架橋剤の配合割合は特に制限されるものではないが、通常、AA化PVA系樹脂100重量部に対して架橋剤を0.1~200重量部、さらには0.5~100重量部、特に1~50重量部の範囲が好適に用いられる。また、AA化PVA系樹脂中の総AA基量（Y）に対する架橋剤中のアルデヒド基量（X）のモル比（X/Y）は通常0.01~50、好ましくは0.05~20、特に0.1~10の範囲である。かかるアルデヒド基量が少なすぎると得られる架橋高分子の耐水性が不十分となる場合があり、逆に多すぎるとその使用環境等によっては混合水溶液が増粘しやすくなり、ポットライフが短くなる場合がある。

【0076】

かかるAA化PVA系樹脂を本発明の架橋剤によって架橋して得られる架橋高分子は、通常、AA化PVA系樹脂と本発明の架橋剤とを含有する樹脂組成物水溶液とした後、コーティング剤用途、塗料用途、等の各種用途に適用される。かかる樹脂組成物水溶液は、（i）AA化PVA系樹脂と架橋剤の混合物を水に投入して溶解する方法、（ii）予めAA化PVA系樹脂と架橋剤を別々に溶解したものを混合する方法、（iii）AA化PVA系樹脂の水溶液に架橋剤を添加して混合する方法、などによって調製できる。また、前述のようにグリオキシル酸塩を系中で製造し、単離せずに用いる場合には、かかる反応をAA化PVA系樹脂の存在下で行うことも可能であり、例えば、グリオキシル酸をアル

カリ性化合物によって中和してグリオキシル酸塩を得る場合には、AA化PVA系樹脂とグリオキシル酸の混合水溶液にアルカリ性化合物を添加する方法を用いることもできる。

【0077】

かかる樹脂組成物水溶液の調整方法におけるAA化PVA系樹脂水溶液の濃度は0.05～40重量%、さらには1～30重量%、特には1～20重量%であることが好ましい。AA化PVA系樹脂水溶液の濃度が大きすぎると粘度が高くなりすぎ、基材への塗工や、各種工程への適用が困難になる場合があるため好ましくない。また、濃度が小さすぎると樹脂量が不足したり、乾燥に長時間を要したりするため好ましくない。

【0078】

かかる樹脂組成物水溶液のpHは、通常2～10、好ましくは3～10、より好ましくは4～9である。かかるpHが低すぎると、樹脂組成物水溶液の塗布に使用する装置の腐食等を招く場合があるため、その対策が必要となり、逆に高すぎると、樹脂組成物水溶液が増粘しやすくなり、ポットライフが短くなる傾向にある。

【0079】

また、上述の水溶液には、本発明の特性を阻害しない範囲内で他の公知の架橋剤を配合しても良く、そのような架橋剤の例としては、水溶性チタニウム化合物や水溶性ジルコニウムもしくは水溶性アルミニウム化合物等に代表されるような多価金属化合物、硼酸や硼砂といったホウ素化合物、アミン化合物（ジアミン化合物やポリアミン化合物、ポリアリルアミン等）、ヒドラジン化合物（例；アジポイルジヒドラジド）、高分子ヒドラジド（大塚化学社製のポリアミノアクリルアミド）、シラン化合物、メチロール基含有化合物（メチロール化メラミン等）、アルデヒド基含有化合物（グリオキザール、ジメトキシエタナール、グルタルアルデヒド、グリオキシル酸およびそのヘミアセタール体やアセタール体などの誘導体等）、エポキシ化合物、チオール化合物、イソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物（大日本インキ化学工業社製「ハイドラン アシスター C1」など）、ブロックイソシアネート化合物（ケトオキシムブロック物またはフェノールブロック物等）、水溶性または水分散性のエポキシ樹脂または化合物（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリセリンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルなど）、水溶性または水分散性のオキセタン樹脂または化合物、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂、ポリエチレンイミン等を用いることができる。これらは単独で用いても二種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0080】

なお、上述の水溶液には、本発明の特性を阻害しない範囲内で消泡剤、防黴剤、防腐剤、レベリング剤等の添加剤、各種エマルジョン、ポリエステル系アイオノマー型ウレタン樹脂（例えば、大日本インキ化学工業社製「ハイドランAP-20」、「ハイドランAPX-101H」など）、ポリウレタン系ディスパージョンやポリエステル系ディスパージョンに代表される各種のポリマーディスパージョン、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリアクリル酸などの水溶性樹脂、グリシジルオキシ基を有する化合物、アルミニウムなどの金属コロイド（例えば、川研ファインケミカル社製「アルミナゾルー10A」）などを配合しても良い。

【0081】

このようにして調整された本発明の樹脂組成物の水溶液は、塗工、注型、浸漬等の公知の方法によって各種用途に適用され、その後、必要に応じて加熱乾燥、あるいは低温～常

10

20

30

40

50

温乾燥することで、PVA系樹脂の耐水化という目的を達成することができる。

かかる乾燥条件としては、特に限定されるものではなく、使用形態によって適宜選択されるものではあるが、通常は5～150℃、さらには30～150℃、特には50～150℃の温度条件で、0.1～60分、さらには0.1～30分、特には0.2～20分の乾燥時間が好ましく用いられる。

【0082】

本発明の架橋剤を用いてAA化PVA系樹脂を架橋して得られる架橋高分子は耐水性が要求される各種用途に対して有用であり、特に各種接着剤用途、バインダー用途、被覆剤用途等に好適である。

【0083】

以下、本発明の架橋剤によるAA化PVA系樹脂の架橋高分子を用いた偏光板と感熱記録用媒体、および水性エマルジョンについて説明する。

【0084】

〔偏光板〕

まず、本発明の架橋剤によるAA化PVA系樹脂の架橋高分子を、偏光フィルムと保護フィルムとの間の接着剤層に有する偏光板について説明する。

本発明の偏光板に用いられる偏光フィルムとしては、特に制限はなく、公知のものを使用することができる。例えば、(i) PVA系フィルム、部分ホルマル化PVA系フィルム、エチレンービニルアルコール樹脂系フィルム、等のビニルアルコール系樹脂フィルムに、ヨウ素や二色性色素などの二色性材料を吸着させて一軸延伸したもの（例えば、特開2001-296427号公報、特開平7-333426号公報参照。）、(ii) (i)において二色性材料とともに液晶性を有する複屈折材料をビニルアルコール系樹脂フィルム中に有するもの（例えば、特開2007-72203号公報参照。）、(iii) 二色性材料を含有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂フィルムを一軸延伸したもの（例えば、特開2001-356213号公報参照。）、(iv) PVA系樹脂やエチレンービニルアルコール樹脂を脱水あるいは脱酢酸して連続するポリエーテル構造を導入し、これを延伸して得られるポリエーテル系フィルム（例えば、特開2007-17845号公報参照。）、などを挙げることができる。

【0085】

中でも、PVA系フィルムとヨウ素などの二色性材料を含む偏光フィルムが好適である。以下、PVA系フィルムとヨウ素を含む偏光フィルムについて説明する。

PVA系フィルムに用いられるPVA系樹脂としては、通常、酢酸ビニルに代表される脂肪酸ビニルエステルを重合して得られるポリビニルエステルをケン化して製造されるが、偏光特性を損なわない範囲において、少量の共重合体であってもよく、例えば不飽和カルボン酸（塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む）、炭素数2～30のオレフィン類（エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブテン等）、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニルと共重合可能な成分との共重合物をケン化したものであっても良い。PVA系樹脂のケン化度は通常85～100モル%であり、特に90～100モル%、さらには95～100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場合には偏光フィルム作成時に耐水性が不足する傾向がある。

【0086】

また、PVA系樹脂の平均重合度は任意のものが使用可能であるが、通常1200～7000であり、特に1500～5000、さらには1600～4000のものが用いられる。かかる平均重合度が低すぎると、偏光フィルム作成時において高延伸することが困難になる傾向があり、高すぎる場合にはフィルムの表面平滑性や透過率が低下する傾向がある。なお、PVA系樹脂のケン化度および平均重合度はJIS K6726に準じて測定される。

【0087】

かかる偏光フィルムの製造法としては、特に限定されず、公知の方法を採用すればよいが、以下に代表的な例を説明する。

まずPVA系樹脂の水溶液から原反フィルムが形成される。かかる方法としては公知の製膜法を用いることができ、通常は溶液流延法が採用されているが、乾・湿式製膜法やゲル製膜法等も実施可能である。かかる溶液流延法を用いる場合、PVA系樹脂水溶液の濃度は通常1～50重量%であり、かかる水溶液を金属ロール等に流延し、加熱乾燥することで原反フィルムがえられる。

【0088】

かかるPVA系樹脂水溶液には、偏光板の品質を阻害しない範囲で各種添加剤を加えることも可能であり、例えば基材への親和性や揮発性の調整等の目的により各種溶剤を単独で、もしくは混合して配合することも好ましい実施態様である。かかる溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどの1価アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、フェノール、クレゾール等のフェノール類、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0089】

かかる原反フィルムの膜厚は、通常30～100μm、好ましくは50～90μmである。かかる膜厚が薄すぎる場合には延伸不能となる傾向があり、厚すぎる場合には膜厚精度が低下する傾向がある。

【0090】

かかる原反フィルムはこの後、一軸延伸、ヨウ素あるいは二色性染料等の二色性材料を吸着、ホウ素化合物による架橋という工程を経て偏光子となるが、これらの各工程はそれぞれを別々に行っても同時に行ってもよく、また、各工程の順番も特に限定されるものではない。特に、二色性材料の吸着工程、ホウ素化合物処理工程の少なくとも一方に一軸延伸を行うことが生産性の点で好ましい。

【0091】

また、かかる偏光子の製造過程において、PVA原反フィルムに対し、光学特性向上の目的で、オゾンを含む処理液中に浸漬するオゾン処理工程を施しても良い。オゾン処理工程は、ヨウ素吸着工程、架橋工程および延伸工程とは別の独立した工程として設けることも可能であるし、ヨウ素吸着工程、架橋工程および延伸工程のいずれか少なくとも1つの工程に用いる処理液中にオゾンを含むさせても良い。

【0092】

一軸延伸する際の延伸倍率は、通常3.5～10倍であり、特に4.5～7倍の範囲が好ましく選択される。この際、前記と直角方向にも若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度あるいはそれ以上の延伸）を行っても差し支えない。延伸時の温度条件は通常40～130℃の範囲から選択される。なお、かかる延伸操作は一段階のみに限定されず、多段階で行うことも可能で、さらには、製造工程の任意の段階で個別に実施することもでき、その場合であっても、延伸倍率は最終的に上記の範囲に設定されれば良い。

【0093】

かかるPVA系延伸フィルムへのヨウ素の吸着は、フィルムにヨウ素を含む液体を接触させることによって行われる。かかるヨウ素溶液としては、通常はヨウ素-ヨウ化カリウムの水溶液が用いられ、その場合のヨウ素の濃度は0.1～2g/L、ヨウ化カリウムの濃度は10～50g/L、ヨウ化カリウム/ヨウ素の重量比は20～100が好適である。また、PVA系延伸フィルムを二色性材料溶液に接触させる時間は3～500秒程度が実用的であり、浴の温度は30～80℃が好ましい。なお、接触手段としては浸漬、塗布、噴霧等の任意の手段が適用できる。

【0094】

ヨウ素が吸着されたPVA系延伸フィルムは次いでホウ素化合物によって架橋処理される。かかるホウ素化合物としてはホウ酸、ホウ砂が代表的に用いられる。かかる架橋処理は、上述で得られるフィルムをホウ素化合物の水溶液あるいは水-有機溶媒混合溶液に接

10

20

30

40

50

触させて行われ、かかる接触法としては代表的には浸漬法であるが、塗布法、噴霧法でも実施可能である。なお、浸漬法の場合、その濃度は通常0.5～2モル/Lの範囲が選択され、浴の温度は通常50～70℃程度、処理時間は通常5～20分程度が好ましく用いられる。

【0095】

かくして得られるPVA系フィルムとヨウ素を含む偏光フィルムは、次いで接着剤層を介して保護フィルムと積層される。かかる保護フィルムの厚みは通常10～100μm、好ましくは20～80μmであり、その素材としてはとくに限定されるものではなく、透明で耐久性に優れるものであれば好ましく、公知のものを使用することができ、例えば、セルロースエステル系樹脂フィルム、環状オレフィン系樹脂フィルム、(メタ)アクリル系樹脂フィルム、α-オレフィン系樹脂フィルムなどを好適なものとして挙げるこ

10

【0096】

かかるセルロースエステル系樹脂フィルムに用いられるセルロースエステル系樹脂としては、トリアセチルセルロースやジアセチルセルロースが代表的なものとして挙げられるが、その他にもセルロースの低級脂肪酸エステルや、セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートなどの混合脂肪酸エステルを用いることができる。なお、かかるセルロースエステル系樹脂フィルムは、偏光フィルムやその接着剤として使用されるPVA系樹脂との親和性を高めるためにアルカリ水溶液などによってケン化処理が行われるが、これに限定されるものではない。また、帯電防止剤を表面に塗布あるいは

20

【0097】

前述の環状オレフィン系樹脂フィルムに用いられる環状オレフィン系樹脂の代表的なものとしては、ノルボルネン系樹脂を挙げるこことができ、かかるノルボルネン系樹脂としては、例えば、ノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体、ノルボルネンモノマーを付加重合させた樹脂、ノルボルネン系モノマーとエチレンやα-オレフィンなどのオレフィン系モノマーと付加共重合させた樹脂などが挙げられる。ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの二量体；ジシクロペンタジエン、ジヒドロキシペンタジエンなどの三環体；テトラシクロペンタジエンなどの七環体；これらのメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル、ビニルなどのアルケニル、エチリデンなどのアルキリデン、フェニル、トリル、ナフチルなどのアリールなどの置換体；さらにこれらのエステル基、エーテル基、シアノ基、ハロゲン、アルコキシカルボニル基、ピリジル基、ヒドロキシシル基、カルボン酸基、アミノ基、無水酸基、シリル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの炭素、水素以外の元素を含有する基を有する置換体などが挙げられる。

30

環状オレフィン系樹脂フィルムの市販品としては、JSR社製「ARTON」、日本ゼオン社製「ZEONOR」、「ZEOLEX」、日立化成工業社製「OPTOREZ」、三井化学社製「APEL」、積水化学工業社製「エスシーナ」「SCA40」などを挙げるこ

【0098】

また、前述の(メタ)アクリル系樹脂フィルムに用いられる(メタ)アクリル系樹脂としては、ポリメタクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸エステル、メタクリル酸メチルー(メタ)アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチルー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチルーアクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸メチルースチレン共重合体、脂環族炭化水素基を有する重合体(例えば、メタクリル酸メチルーメタクリル酸シクロヘキシル共重合体、メタクリル酸メチルー(メタ)アクリル酸ノルボルニル共重合体など)、分子内架橋や分子内環化反応により得られる高Tg(メタ)アクリル系樹脂、ゴム-アクリル系グラフト型コアシェルポリマーなどが挙げられる。

40

かかる(メタ)アクリル系樹脂フィルムの市販品としては、三菱レイヨン社製「アクリ

50

ペットVRL20A」、「アクリペットIRD-70」、UMGABS社製「MUX-60」などが挙げられる。

【0099】

また、前述の α -オレフィン系樹脂フィルムに用いられる α -オレフィン系樹脂とは、たとえば4-メチルペンテン-1のユニットを主体とする α -オレフィン系樹脂であって、4-メチルペンテン-1の単独重合体のほか、4-メチルペンテン-1を主要構成単位とし、それと共重合しうる他の単量体との共重合体をも含まれる。4-メチルペンテン-1と共重合しうる他の単量体としては、エチレンをはじめとする α -オレフィン類、環状オレフィン類などが包含される。 α -オレフィン類としては、炭素数2~20の1-アルケン類（例えば、オクテン、デセン、ドデセン、オクタデセンなど）、炭素数8~18の α -オレフィン類などが挙げられる。また、環状オレフィン類としては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン（通称ノルボルネン）及びその誘導体等が挙げられる。

【0100】

なお、これらの保護フィルム以外にも、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂フィルム、ポリスチレンやアクリロニトリル・スチレン共重合体等のポリスチレン系樹脂フィルム、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリアリレート系樹脂フィルム、水溶性ポリエーテルサルホン系樹脂フィルム、ポリカーボネート系樹脂フィルム、塩化ビニル系樹脂フィルム、ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系樹脂フィルム、（含フッ素）ポリイミド系樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂フィルム、ポリフェニレンスルフィド系樹脂フィルム、ビニルアルコール系樹脂フィルム、塩化ビニリデン系樹脂フィルム、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール系樹脂フィルム、ポリアリレート系樹脂フィルム、ポリオキシメチレン系樹脂フィルム、エポキシ樹脂系フィルムなどを挙げることができる。また保護フィルムとして、たとえばアクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン共重合体のようなフッ素樹脂系フィルム、シリコン系等の熱硬化型、紫外線硬化型の樹脂などの硬化層や、特開2001-343529号公報記載のポリマーフィルム（具体的にはイソブチレンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体と、アクリロニトリル・スチレン共重合体とを含有する樹脂フィルム）等を用いることもできる。

【0101】

これらの保護フィルムには、その上に液晶ポリマーあるいはポリイミド等のポリマーあるいは有機修飾粘土複合体等を塗布硬化させて光学機能層を設けたり、1軸もしくは2軸延伸等の操作により所定の複屈折特性を持たせたもの（所謂Aプレート、Cプレート、Xプレート、n-TAC、B-TAC、F-TAC等）、や各種の易接着層を設けたものなども含まれる。一軸や二軸に延伸する場合の延伸倍率は、通常1.1~5倍程度、好ましくは1.1~3倍である。

【0102】

更にこれらの保護フィルムの表面に硬化塗膜層を形成させて、透湿度を温度40℃にて測定される値として400g/m²・24hr以下となるレベルまで下げることにより、内部のポリビニルアルコール系偏光フィルムを結露水から保護し、環境変化によって偏光板端部に生じやすい微小なスジ状欠陥の発生を抑制するための対策を施しても良い。

【0103】

硬化塗膜層とは、硬化性の樹脂材料で塗工液を構成し、熱又は活性エネルギー線の照射により硬化させて得られる層である。硬化塗膜層の材質は特に限定されるものでなく、シリコン系、アクリル系、ウレタンアクリレート系などの硬化性樹脂材料、あるいはその樹脂にフィラーを混合したものなどが採用できる。中でも、アクリル系の硬化性樹脂を用いて塗膜層を形成したものが好ましい。

【0104】

かかるアクリル系の硬化性樹脂とは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸i

ープロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシブチル(メタ)アクリレートなどの各種(メタ)アクリル酸またはそのエステル系単量体、グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの如きアクリレートモノマー、それらに対応するメタアクリレートモノマー、あるいはそれらから導かれる単位を含むオリゴマーを硬化性成分とするものである。これらの硬化成分に光重合開始剤を混合して塗工液を調製し、それを塗布して得られる塗膜に、光、一般には紫外線を照射して硬化させ、硬化塗膜層が得られる。塗工液には、必要に応じて溶剤を混合してもよい。

10

【0105】

なお、光重合開始剤は、各種のものが市販されており、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア」シリーズ、日本化薬社製「カヤキュア」シリーズなどから、硬化性成分の種類などに合わせて、適宜選択すればよい。

【0106】

ウレタンアクリレート系の硬化性樹脂も多くの場合、光照射、特に紫外線照射によって硬化される。一方、シリコン系の硬化性樹脂は多くの場合、熱によって硬化される。

したがって、本発明における硬化塗膜層は、上記の如き硬化性樹脂を含む塗工液を、スピコート法、マイクログラビアコート法など、公知の方法で酢酸セルロース系フィルムの表面に塗工し、紫外線硬化や熱硬化等により設けることができる。硬化塗膜層の厚みは1~30 μm程度であり、好ましくは2 μm~20 μmである。

20

【0107】

これらの保護フィルムの中でも透明性、耐熱性、機械強度、耐久性などの観点から、セルロースエステル系樹脂フィルムや環状オレフィン系樹脂フィルムが好ましく用いられ、中でもトリアセチルセルロース、あるいはノルボルネン系樹脂が好適に用いられる。

【0108】

なお、かかる保護フィルムは、偏光フィルムやその接着剤として使用されるPVA系樹脂との親和性を高めるために、各種表面処理を行うことも可能であり、かかる表面処理としては、前述のセルロースエステル系樹脂フィルムにおけるケン化処理以外にも、保護フィルムの表面に(メタ)アクリル酸エステル系ラテックスやスチレン系ラテックス、ポリエチレンイミン、ポリウレタン/ポリエステル共重合体、各種金属コロイドなどを含有する易接着層やアンカーコート層を設けたり、コロナ放電処理や減圧プラズマ処理または常圧プラズマ処理、減圧UV処理、およびイオンアシスト法(例えば、マイクロ技術研究所のIRA法)などにより表面に親水性を付与する方法、シランカップリング剤やチタンカップリング剤などのカップリング剤で表面処理方法などを挙げることができる。なお、上述の各種表面処理法を併用することも可能である。

30

また、かかる保護フィルムは、偏光フィルムと積層されない面にハードコート層を設けたり、スティッキング防止、反射防止、アンチグレアなどの各種処理を施すことも可能である。さらに、位相差板や視野角拡大フィルムなどの、各種光学機能フィルムを、積層することも可能である。

40

【0109】

かかる光学機能フィルムとしては、例えば、光学補償フィルム、反射型偏光分離フィルム、防眩機能付きフィルム、表面反射防止処理付きフィルム、反射機能を有する反射フィルム、反射機能と透過機能を併せ持つ半透過反射フィルムなどが挙げられる。光学補償フィルムに相当する市販品としては、富士写真フイルム社製「WVフィルム」、新日本石油社製「NHフィルム」や「NRフィルム」(いずれも商品名)などがある。反射型偏光分離フィルムに相当する市販品としては、Minnesota Mining and Manufacturing(3M)社製(日本では住友スリーエム社)「DBEF」

50

などがある。

【0110】

本発明の偏光板は、かかる偏光フィルムの少なくとも片面、好ましくは両面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが貼り合わされたもので、かかる接着剤層がAA化PVA系樹脂を本発明の架橋剤によって架橋されて得られる架橋高分子を含有するものである。

かかる接着剤層中における架橋高分子の含有量は、通常50～100重量部であり、特に70～100重量部、さらに80～100重量部の範囲が好ましく用いられる。かかる含有量が少なすぎると、接着力が不足したり、接着剤の耐水性が不足する傾向がある。

かかる接着剤層は、通常は、AA化PVA系樹脂と本発明の架橋剤を含有する水性接着剤を偏光フィルムあるいは保護フィルム、あるいはその両方に均一に塗布し、両者を貼り合わせた後に圧着、加熱乾燥することで形成される。

かかる水性接着剤を偏光フィルムあるいは保護フィルム上に塗工するにあたっては、ロールコーター法、エアードクター用、ブレードコーター法、噴霧法、浸漬法や、偏光フィルムと保護フィルムを貼り合わせる直前に、水性接着剤（水）溶液を、該フィルム間に適量供給して流し込んだ後、両者を貼り合わせ乾燥する等の公知の方法を用いることができる。また、かかる水性接着剤の塗工量は、乾燥後の接着剤層の厚さとして、通常1～1000nm、特に1～500nm、さらには1～300nmの範囲から選定され、厚さが厚くなりすぎると均一な塗工が困難になったり、厚さムラが生じる傾向がある。また、水性接着剤を塗布、貼り合わせ後の加熱乾燥条件としては、通常5～150℃、特に30～120℃、さらに50～90℃において、10秒～60分、さらには30秒～30分、特に1分～20分の条件で行われる。

【0111】

かかる水性接着剤の粘度は23℃で通常5～10000mPa・s、更には5～5000mPa・s、特に10～1000mPa・sである。かかる粘度が高すぎると、水性接着剤の脱泡がスムーズに行われなかったり、接着層の厚みムラの原因になったりする傾向がある。なお、かかる水性接着剤の粘度は例えばブルックフィールド型粘度計で測定することができる。

【0112】

また、かかる水性接着剤の固形分濃度は、通常0.1～20%、更には0.5～15%、特に1～10%である。濃度が低すぎると接着力不足となり、高すぎると粘度が高くなりすぎて水性接着剤の脱泡がスムーズに行われなかったり、接着層の厚みムラの原因になったりする場合がある。

【0113】

上述の如く、偏光フィルムの少なくとも片面、好ましくは両面に、接着剤層を介して透明保護フィルムが貼り合わされた後、通常数時間から数日間以上の養生を施すことで、十分な接着強度が得られる。かかる養生の好ましい温度は30～50℃である。また相対湿度は0～70%RH程度の範囲である。

【0114】

〔感熱記録用媒体〕

つぎに、本発明の架橋剤によってAA化PVA系樹脂が架橋されてなる架橋高分子を含有する層を少なくとも一層有する感熱記録用媒体について説明する。

本発明の感熱記録用媒体は、好ましくは支持基材上の感熱発色層および／または保護層中、あるいは多層多色感熱紙（例えばZINKペーパーなど）における感熱発色層間の中間層に本発明の架橋高分子を含有するものである。

【0115】

なお、本発明の感熱記録用媒体に用いられる支持基材としては特に制限はなく、紙（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、グラビア紙等の印刷用紙、上・中・下級紙、新聞用紙、剥離紙、カーボン紙、ノンカーボン紙、グラシン紙、合成紙など）、不織布、プラスチックフィルム（ポリエステルフィルム、ナイロンフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、およびこれらの積層体など）、あ

るいは合成樹脂ラミネート紙のように、これらの複合シートを使用することができる。

【0116】

以下、感熱記録用媒体の各層について詳細に説明する。

感熱発色層は、ロイコ染料と顕色剤およびバインダー樹脂を含有する水性塗工液を支持基材上に塗工することにより形成させることができ、本発明においては、かかるバインダー樹脂として、AA化PVA系樹脂を本発明の架橋剤によって架橋して得られる架橋高分子を用いるものである。この時の架橋高分子の含有量は、ロイコ染料及び顕色剤の総量100重量部に対して通常10～200重量部であり、特に30～150重量部、さらに50～100重量部の範囲が適当である。

【0117】

上記のロイコ染料としては、公知のものを用いることができ、一例としては、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3, 3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド[クリスタルバイオレットラクトン]、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、等のトリアリールメタン系化合物、4, 4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、等のジフェニルメタン系化合物、ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、等のキサンテン系化合物、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー、等のチアジン系化合物、3-メチルスピロナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、等のスピロ系化合物、等を挙げる
ことができる。また、これらのロイコ染料は、必要に応じて単独、または2種以上を混合して使用することができる。

【0118】

また、顕色剤としては、前記ロイコ染料と加熱時反応して発色せしめるもので、例えばフェノール、p-メチルフェノール、p-ターシャリーブチルフェノール、p-フェニルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール[ビスフェノールA]、4, 4'-セカンダリーブチリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、4, 4'-(1-メチル-n-ヘキシリデン)ジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジカテコール、4, 4'-ペンジリデンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、フェニル-4-ヒドロキシベンゾエート、サリチル酸、3-フェニルサリチル酸、5-メチルサリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、1-オキシ-2-ナフトエ酸、m-オキシ安息香酸、4-オキシフタル酸、没食子酸などが挙げられるが、ロイコ染料、顕色剤ともにこれらに限定されるわけではない。

【0119】

かかる感熱発色層中に、必要に応じて、炭酸カルシウム、シリカ、カオリン、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、クレイ、タルク、硫酸バリウムなどの無機顔料、尿素-ホルマリン樹脂、ナイロン樹脂、アクリル系樹脂、スチレン・メタクリル酸共重合体などの有機系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、ポリエチレンワックスなどの滑剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、アニオン性、ノニオン性界面活性剤、蛍光染料などを添加することも可能である。

【0120】

感熱発色層用塗工液は、上記のロイコ染料、顕色剤を別々にボールミル、アトライター、サンドグライNDERなど公知の分散機を用いて粒径が0.5～3 μ mになるまで粉碎して微分散液とし、これらとバインダー樹脂として本発明の架橋剤とAA化PVA系樹脂、さらに必要に応じて上記の添加剤や消泡剤などを混合して得られる。該塗工液の固形分濃度は作業性を考慮して10～40重量%の範囲から選ばれる。

【0121】

該塗工液を支持基材に塗工するにあたっては、ロールコーター法、エヤードクター法、ブレードコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、ゲートロール法等の公知の任意の方法が採用される。該水溶液の塗工量は、乾燥重量で $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、さらには $0.5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、特には $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度になるようにするのが好ましい。

【0122】

次に、保護層について説明する。

保護層は、耐水性、耐薬品性、記録走行性などの向上を目的として上述の感熱発色層上に設けたもので、水を媒体とし、バインダー樹脂、無機顔料、および必要に応じて滑剤などを混合攪拌して調整された保護層用塗工液を、感熱発色層上に塗工、乾燥して形成される。本発明においては、かかるバインダー樹脂として、AA化PVA系樹脂を本発明の架橋剤によって架橋して得られる架橋高分子を用いるものである。この時の架橋高分子の含有量は、無機顔料100重量部に対して10～200重量部が適当である。

10

【0123】

上記の無機顔料としては、例えば炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、タルク、カオリン、クレー等の無機顔料、ナイロン樹脂フィラー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、デンプン粒子等の有機顔料が挙げられ、特に、保護層に光沢性を付与する場合には、コロイダルシリカ、気相法シリカ、アルミナゾルのような無機超微粒子が好適に用いられる。かかる無機微粒子の好ましい平均粒子径は $3 \sim 200 \text{ nm}$ 、さらには $3 \sim 100 \text{ nm}$ 、特には $10 \sim 50 \text{ nm}$ であり、かかる平均粒子径が過度に小さいと、筆記性、捺印性が低下する場合があります、逆に大きすぎると、光沢層表面の平滑性が損なわれ、光沢性が低下する場合がありますため好ましくない。

20

【0124】

保護層用塗工液の該塗工に当たってはロールコーター法、エヤードクター法、ブレードコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、ゲートロール法等任意の手段で実施可能であり、その塗工量は、乾燥重量で $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度になるようにすることが好ましく、塗工後は風乾あるいは軽度の加熱処理を行うことによって目的とする塗工層が形成される。また、本発明で用いられる架橋剤とAA化PVA系樹脂のそれぞれを含有した水溶液を別々に調製して、これらを積層塗工して保護層とすることも可能であり、その場合、顔料や各種助剤はAA化PVA系樹脂の水溶液に配合することが好ましく、結果的に保護層に本発明の樹脂組成物が含有されることとなり、含有割合や塗工量等も上記に準ずるように調整すればよい。

30

【0125】

次に、多層多色感熱紙における、感熱発色層間の中間層について説明する。

かかる中間層は、有機溶剤や水分、各種ガスなどから感熱発色層を保護するため、あるいは感熱発色層を形成する際に、各層の成分が混ざり合うのを防止するために設けるものであり、上述の保護層と同様、AA化PVA系樹脂と本発明の架橋剤を含有する水性塗工液を各感熱発色層上に塗工、乾燥して形成される。

なお、かかる塗工液中のAA化PVA系樹脂に対する架橋剤の配合比、その他の配合物、塗工方法、塗工量などは、前述の保護層に準じるものである。

40

【0126】

また、かかる感熱記録用媒体の形成において、AA化PVA系樹脂と本発明の架橋剤を別々の層に含有させておき、塗工後に両者を反応させて架橋構造とすることも可能である。

また、感熱発色層塗工後、または保護層塗工後、スーパーカレンダー処理を行い、平滑性、光沢性を向上させることも可能である。

【0127】

〔水性エマルジョン組成物〕

次に、分散剤としてAA化PVA系樹脂を用い、分散媒中に本発明の架橋剤を含有する水性エマルジョンについて説明する。

50

かかる水性エマルジョンの分散質は、通常、エチレン性不飽和単量体に由来する繰り返し構造単位を含む重合である。

かかるエチレン性不飽和単量体としてはエマルジョン重合に多く用いられる単量体が主として挙げられ、代表的なものとしてはビニルエステル系単量体、アクリル酸またはそのエステル系単量体、ジエン系単量体等、オレフィン系単量体、アクリルアミド系単量体、アクリルニトリル系単量体、スチレン系単量体、ビニルエーテル系単量体、アリル系単量体等が挙げられる。

【0128】

かかる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、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、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、1-メトキシビニルアセテート、酢酸イソプロペニル等が、(メタ)アクリル酸またはそのエステル系単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシブチル(メタアクリレート)等が、ジエン系単量体としては、ブタジエン-1, 3、2-メチルブタジエン、1, 3又は2, 3-ジメチルブタジエン-1, 3、2-クロロブタジエン-1, 3等をそれぞれ挙げるができる。

【0129】

さらに、オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン系単量体や塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類を、アクリルアミド系単量体としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ジアセトンアクリルアミド等を、アクリルニトリル系単量体としては、(メタ)アクリルニトリル等を、スチレン系単量体としては、3-イソプロペニル- α 、 α' -ジメチルベンジルアセトアセタミド、スチレン、 α -メチルスチレン等を、ビニルエーテルとしては、メ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等を、アリル系単量体としては、酢酸アリル、塩化アリル等をそれぞれ挙げるができる。

【0130】

また、上記以外にもフマル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、無水トリメット酸等のカルボキシル基含有化合物及びそのエステルや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、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン基含有化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン化合物、更には酢酸イソプロペニル、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。

【0131】

上述の単量体に由来する繰り返し構造単位を含む重合体は、水性エマルジョン組成物の使用用途、目的に応じて選定すればよく、特に限定されるものではないが、例えば本発明の水性エマルジョンを接着剤として用いる場合には、その分散質は酢酸ビニル系樹脂を用いることが好ましく、同様に粘着剤用途にはアクリル系樹脂が、塗料・コーティング用途にはアクリル系樹脂またはアクリル-スチレン系樹脂が、繊維処理剤向けにはアクリル系樹脂が、製紙用途にはアクリル系樹脂が、土木用途にはエチレン-酢酸ビニル系樹脂やアクリル系樹脂が好ましく用いられる。

また、上述の重合体は、それぞれ単一の単量体に由来する繰り返し構造単位を含む重合体であっても、2種類以上の単量体に由来する繰り返し構造単位を含む共重合体であって

もよい。

【0132】

次に、かかる水性エマルジョン組成物の製造法について説明する。

かかる水性エマルジョン組成物は、AA化PVA系樹脂が分散剤で、エチレン性不飽和単量体に由来する繰り返し構造単位を含む重合体が分散質である水性エマルジョンに上記架橋剤を配合してなるものである。かかる水性エマルジョンを作製するにあたっては、(I) AA化PVA系樹脂を乳化剤あるいは保護コロイドとしてエチレン性不飽和単量体を乳化重合する方法、(II) エチレン性不飽和単量体に由来する繰り返し構造単位を含む重合体の溶液あるいは熔融液をAA化PVA系樹脂の存在下で後乳化する方法、(III) 任意の方法で得られるエチレン性不飽和単量体に由来する繰り返し構造単位を含む重合体の水性エマルジョンにAA化PVA系樹脂を添加してより安定なエマルジョンを製造する方法等を挙げることができ、これらについて具体的に説明するが、これらの方法に限定されるものではない。

10

【0133】

〔(I) 乳化重合による方法〕

水、AA化PVA系樹脂、及び重合開始剤等の重合触媒の存在下にエチレン性不飽和単量体及び／又はジエン系単量体等を一時又は連続的に添加して、加熱、攪拌する如き通常の乳化重合法や、水、AA化PVA系樹脂及び重合触媒の存在下に、エチレン性不飽和単量体及び／又はジエン系単量体をAA化PVA系樹脂の水溶液に混合分散した分散液（ブレエマルジョン）を一時又は連続的に添加して、加熱、攪拌する如き乳化重合法が実施し得る。

20

【0134】

AA化PVA系樹脂の使用量としては、エマルジョンの樹脂分等によって多少異なるが、通常乳化重合反応系のモノマー全体に対して0.5～40重量%、さらには1～35重量%、特には3～30重量%とすることが好ましく、かかるAA化PVA系樹脂の使用量が少なすぎるとポリマー粒子を安定な乳化状態で維持することが困難となり、逆に多すぎるとエマルジョンの粘度が上がりすぎて作業性が低下したり、エマルジョン皮膜の耐水性が低下することとなり好ましくない。

【0135】

重合開始剤としては、通常、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、臭素酸カリウム等がそれぞれ単独で又は酸性亜硫酸ナトリウムと併用して、更には過酸化水素－酒石酸、過酸化水素－鉄塩、過酸化水素－アスコルビン酸－鉄塩、過酸化水素－ロンガリット、過酸化水素－ロンガリット－鉄塩水溶液等のレドックス系重合開始剤が用いられ、また、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシサイド等の油溶性の重合開始剤も用いることができる。

30

【0136】

重合開始剤の添加方法としては、特に制限はなく、初期に一括添加する方法や重合の経過に伴って連続的に添加する方法等を採用することができる。

上記の乳化重合においては、乳化分散安定剤として、水溶性高分子や非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤を併用することもできる。

40

【0137】

水溶性高分子としては、AA化PVA系樹脂以外の、未変性PVA、カルボキシル基含有PVA、PVAのホルマール化物、アセタール化物、ブチラール化物、ウレタン化物、スルホン酸、カルボン酸等とのエステル化物等のPVA、ビニルエステルとそれと共重合可能な単量体との共重合体ケン化物等が挙げられる。ビニルエステルと共重合可能な単量体としてはエチレン、ブチレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン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等、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリル

50

スルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩類、アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

【0138】

また、上記のPVA以外の水溶性高分子として、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アミノメチルヒドロキシプロピルセルロース、アミノエチルヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体類、デンプン、トラガント、ペクチン、グルー、アルギン酸又はその塩、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸又はその塩ポリメタクリル酸又はその塩、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、酢酸ビニルとマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等不飽和酸との共重合体、スチレンと上記不飽和酸との共重合体、ビニルエーテルと上記不飽和酸との共重合体及び前記共重合体の塩類又はエステル類が挙げられる。

【0139】

非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン-アルキルエーテル型、ポリオキシエチレン-アルキルフェノール型、ポリオキシエチレン-多価アルコールエステル型、多価アルコールと脂肪酸とのエステル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

【0140】

アニオン性界面活性剤としては、例えば高級アルコール硫酸塩、高級脂肪酸アルカリ塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタリンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩等が挙げられる。

更に、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル、リン酸エステル等の可塑剤、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のpH調整剤等も併用され得る。

【0141】

〔(II) 後乳化による方法〕

後乳化方法によりエマルジョンを製造するに当たっては、AA化PVA系樹脂を水に溶解し、これに溶液状のエチレン性不飽和単量体及び／又はジエン系単量体等に由来する繰返し構造単位を含む重合体を滴下し攪拌するか、溶液状態の該重合体中に該PVA水溶液を滴下し攪拌すればよい。エマルジョン化に当たり加熱等の必要は特にないが、必要であれば45～85℃程度に加熱すればよい。乳化する物質としては上記の重合体が好ましいが、上記の重合体以外にもエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素-ホルマリン初期縮合物、フェノール-ホルムアルデヒド初期縮合物、アルキッド樹脂、ケテンダイマー、ロジン、シリコン樹脂、ワックス、ポリプロピレン、ポリエチレン、アスファルト等を挙げることができる。

【0142】

AA化PVA系樹脂の使用量としては、要求されるエマルジョンの樹脂分等によって多少異なるが、通常乳化対象物に対して通常0.5～40重量%、好ましくは1～35重量%程度の範囲から選択される。必要であれば、該樹脂と共にポリオキシエチレン-アルキルエーテル型、ポリオキシエチレン-アルキルフェノール型、多価アルコールエステル型等の非イオン性活性剤、又は高級アルキルアミン塩等のカチオン性活性剤を適宜併用することもできる。又これらの活性剤は乳化対象物の方に混合しておくことも可能である。

【0143】

必要であればポリオキシエチレン-アルキルエーテル型、ポリオキシエチレン-アルキルフェノール型、多価アルコールエステル型等の非イオン性活性剤、又は高級アルキルアミン塩等のカチオン性活性剤を始めとし、前記した乳化重合時に使用される各種界面活性剤が何れも併用可能である。又これらの活性剤は乳化対象物の方に混合しておくことも可能である。更にフタル酸エステル、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のpH調整剤も

併用され得る。

【0144】

〔(III) 後添加による方法〕

この方法は任意の方法で得られた合成樹脂のエマルジョンにAA化PVA系樹脂を添加するもので、対象となるエマルジョンとしては、スチレン／ブタジエン系エマルジョン、シスー1,4ポリイソプレンエマルジョン、クロロプレンエマルジョン、アクリロニトリル／ブタジエンエマルジョン、ビニルピリジンエマルジョン、メチルメタクレート／ブタジエンエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、アクリルエステル系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、エチレン／酢酸ビニル系エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、ポリスチレンエマルジョン、ポリエチレンエマルジョン、シリコーンエマルジョン、ポリブテンエマルジョン、チオコールエマルジョンなどが挙げられ、中でもエチレン性不飽和単量体またはジエン系単量体に由来する繰り返し構造単位を含む重合体のエマルジョンが好ましい。

10

【0145】

エマルジョンにAA化PVA系樹脂を添加する場合、該AA化PVA系樹脂を水溶液としてから添加する時にはエマルジョンを室温にて、攪拌しながらこれに該水溶液を添加するだけでよいが、該AA化PVA系樹脂の粉末を添加する時には、エマルジョンを攪拌しながら該粉末を添加し、50～85℃に加温すれば短時間で均一な混合が終了するので好ましい。

【0146】

AA化PVA系樹脂の使用量は、エマルジョン固形分に対して通常0.5～40重量%であり、更には1～35重量%程度の範囲が好ましく用いられる。かかる使用量が少なすぎたり、多すぎたりすると、エマルジョンの安定性が低下する傾向がある。

20

また、水性エマルジョンは、上記のAA化PVA系樹脂が分散剤として用いられたものであってもよい。

【0147】

上記で得られる水性エマルジョンは、上記の如くAA化PVA系樹脂を含有するもので、水性エマルジョン中のAA化PVA系樹脂の最終的な含有割合は、特に限定されないが、通常固形分比で0.1～40重量%、好ましくは0.5～35重量%、特に1～30重量%であり、かかる含有割合が少なすぎると接着剤に供したときの接着強度、耐水性が低くなり、逆に多すぎると接着剤に供したときに接着層が水で膨潤しやすく、接着強度が低下する傾向にあり好ましくない。

30

上記の(I)～(III)の任意の手法を用いることにより水性エマルジョンを得ることが可能であり、中でも接着剤に供したときの接着強度、耐水性、基材への浸透性の制御の自由度等を考慮すれば、(I)の手法が特に好ましい。

【0148】

なお、かかるAA化PVA系樹脂を分散剤とする水性エマルジョンは、これを噴霧乾燥することによってパウダーエマルジョンとすることも可能であり、その場合には、パウダー化および再分散性を向上させるために、PVA系樹脂、特にエチレン変性PVAや部分鹼化PVA等を後添加することが好ましい。

40

【0149】

かくして得られる、AA化PVA系樹脂を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体に由来する繰り返し構造単位を含む重合体を分散質とする水性エマルジョンに、本発明の架橋剤を配合することによって、本発明の水性エマルジョン組成物が得られる。かかる水性エマルジョンへの架橋剤の配合方法については、特に限定されないが、通常は、水性エマルジョンに架橋剤の溶液を添加、混合する方法が好ましく用いられる。

また、かかる水性エマルジョンをパウダーエマルジョン化したものに対しては、本発明の架橋剤をドライブレンドする方法、架橋剤水溶液を噴霧して混合する方法、およびパウダーエマルジョンを水に再分散して水性エマルジョンとした後に配合する方法、のいずれも配合方法も可能である。

50

【0150】

なお、水性エマルジョンに対する架橋剤の配合割合は、水性エマルジョン中のAA化PVA系樹脂100重量部に対して、通常は1～100重量部、さらには5～50重量部、特には10～30重量部の範囲が好適に用いられる。また、AA化PVA系樹脂中の総AA基量（Y）に対する架橋剤中のアルデヒド基量（X）のモル比（X/Y）は通常0.1～1.0、特には0.5～5の範囲である。かかるアルデヒド基量が少なすぎると水性エマルジョンの乾燥皮膜の耐水性が不十分となる場合があり、逆に多すぎるとその使用環境等によっては水性エマルジョンが増粘しやすくなる傾向がある。

【0151】

なお、本発明の水性エマルジョン組成物の固形分濃度は、その用途および目的に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは10～85重量%、さらには20～75重量%、特には30～65重量%の範囲で用いられる。かかる固形分濃度が小さすぎると経済性に欠け、また、接着性も不十分となり、逆に大きすぎるとエマルジョンの粘度が高くなりすぎて、作業性が低下するという問題点が生じる場合があるため、好ましくない。

【0152】

また、本発明の水性エマルジョン組成物には、必要に応じて尿素／ホルマリン樹脂、メラミン／ホルマリン樹脂、フェノール／ホルマリン樹脂などの熱硬化性樹脂、トリメチロールプロパントリアセトアセテート、グリシジルアセトアセテート等のアセトアセチル基を有する親水性化合物クレー、カオリン、炭酸カルシウムなどの充填材、ホウ酸、チタン系化合物、ジルコニウム系化合物、ヒドラジド系化合物などの架橋剤、その他、顔料、消泡剤、増粘剤、凍結防止剤、防腐剤、防錆剤、などの各種添加剤を添加することができる。

【0153】

かくして得られる本発明の水性エマルジョン組成物は、その使用用途に応じて、基材表面に塗布されたり、基材に含浸されたり、他の素材と混合されたりして用いられるが、本発明の目的である耐水性あるいは耐熱水性を効率よく発現させるためには、加熱処理を施すことが好ましい。かかる加熱処理の方法は特に限定されないが、本発明の水性エマルジョン組成物を水性液として適用した後、これに含まれる水分を乾燥する際に同時に行ったり、乾燥させた後、さらに熱処理を施す方法などを挙げることができ、その装置としては、熱風乾燥機や赤外線加熱、その適用された用途によっては金属ロールや熱プレスによる加熱などを用いることができる。なお、いかなる方法を採用したとしても、かかる加熱処理は、通常40～200℃、好ましくは50～180℃、特には60～160℃の温度条件で行われ、かかる温度が低すぎると十分な耐水性が得られるまでに長時間が必要となる場合があり、逆に加熱処理の温度が高すぎるとPVAの分解に起因する着色が生じる場合があるため、好ましくない。

【0154】

上記のもの以外にも、本発明の架橋剤とAA化PVA系樹脂を含有する組成物、およびその架橋物は、耐水性が必要とされる用途に適用することが可能であり、その具体例としては以下のものが挙げられる。

(1) 紙加工剤

各種加工紙のアンダーコート層やバックコート層、昇華型感熱記用媒体の発色層や中間層、空隙型インクジェット記録用媒体の無機微粒子バインダー、膨潤型インクジェット記録用媒体のインク受容層、紙のクリアコーティング剤、塗工紙の顔料バインダー、電子写真用記録媒体の顔料バインダー、離型紙の表面塗工剤や顔料バインダー、熱転写記録媒体の耐熱保護層など。

(2) 接着剤

2液型接着剤、ハネムーン型接着剤、粘着剤、再湿剤、不織布用バインダー、建材用バインダー（石膏ボード、繊維板等）、各種粉体造粒用バインダー、感圧接着剤、アニオン性塗料の固着剤など。

(3) 水性ゲル

排水処理用担体、保水剤、保冷剤、バイオリアクター、芳香剤、地盤強化剤、臓器モデル、人工関節、人口筋肉、疑似餌など。

(4) 被覆剤

繊維加工剤、皮革仕上げ剤、塗料、防曇剤、金属腐食防止剤、亜鉛メッキ用光沢剤、帯電防止剤、導電剤、暫定塗料、暫定保護膜など。

(5) フィルム、膜、繊維

電解質膜、包装用フィルム、セパレーター用不織布、有機溶剤フィルター用不織布、吸音材用不織布、包装用不織布、ナノファイバー不織布など。

【実施例】

【0155】

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。

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。

【0156】

製造例1：架橋剤(A1) (グリオキシル酸ナトリウム)

50%グリオキシル酸水溶液456g (3.10モル)に20%水酸化ナトリウム水溶液645g (3.22モル)を加え、生じた白色結晶をろ過、水洗した後、50℃にて1時間乾燥して、グリオキシル酸ナトリウム210g (1.84モル、収率59.5%)を得た。かかる架橋剤(A1)の23℃における水への溶解度は、17.1%であった。

【0157】

なお、得られたグリオキシル酸ナトリウムの ^{13}C -NMRスペクトル(Varian社製「VARIAN NMR Spectrometer Systems」使用、内部標準物質：TMS、溶媒：重水)は図1に示す通りであり、その帰属は以下の通りである。

87ppm : アルデヒド基の炭素

176ppm : カルボン酸塩基の炭素

【0158】

製造例2：架橋剤(A2) (グリオキシル酸カルシウム)

50%グリオキシル酸水溶液101g (0.68モル)に水101gを加え、25%水溶液とした後、これに20%酢酸カルシウム水溶液268g (0.34モル)を2時間かけて滴下し、生じた白色結晶をろ過、水洗した後、50℃にて1時間乾燥して、グリオキシル酸カルシウム70.3g (0.32モル、収率93.6%)を得た。

なお、得られたグリオキシル酸カルシウムの23℃における水への溶解度は0.7%であった。

【0159】

得られたグリオキシル酸カルシウムの ^{13}C -NMRスペクトル(Varian社製「VARIAN NMR Spectrometer Systems」使用、内部標準物質：TMS、溶媒：重水)は図2に示す通りであり、その帰属は以下の通りである。

87ppm : アルデヒド基の炭素

176ppm : カルボン酸塩基の炭素

【0160】

製造例3：架橋剤(A3) (グリオキシル酸マグネシウム)

50%グリオキシル酸水溶液148g (1.00モル)に20%酢酸マグネシウム水溶液355.97g (0.5モル)を加え、得られた溶液をエバポレーターにて濃縮し、さらに50℃にて1時間乾燥して、グリオキシル酸マグネシウム83.47g (0.49モル、収率98.0%)を得た。

なお、得られたグリオキシル酸マグネシウムの23℃における水への溶解度は、80%であった。

【0161】

製造例4：架橋剤(A4) (グリオキシル酸リチウム)

50%グリオキシル酸水溶液24.4g (0.16モル)に20%水酸化リチウム水溶

10

20

30

40

50

液 19.2 g (0.16 モル) を加え、生じた白色結晶をろ過、水洗した後、50℃にて1時間乾燥して、グリオキシル酸リチウム 9.7 g (0.10 モル、収率 62.1%) を得た。かかるグリオキシル酸リチウムの 23℃における水への溶解度は、9.1%であった。

【0162】

製造例 5：架橋剤 (A5) (グリオキシル酸ジルコニウム)

50%グリオキシル酸水溶液 36.2 g (0.24 モル) に 30%酢酸ジルコニウム水溶液 66.7 g (0.06 モル) を加え、エバポレーターによる反応液の濃縮乾固を実施した。得られた白色結晶を、50℃にて1時間乾燥して、グリオキシル酸ジルコニウム 26.5 g (0.06 モル、収率 97.9%) を得た。かかるグリオキシル酸ジルコニウムの 23℃における水への溶解度は、13.2%であった。

10

【0163】

製造例 6：架橋剤 (A6) (グリオキシル酸銅)

50%グリオキシル酸水溶液 203.2 g (1.37 モル) に 5%酢酸銅水溶液 2500 g (0.69 モル) を加え、生じた青色結晶をろ過、水洗した後、50℃にて12時間乾燥して、グリオキシル酸銅 74.3 g (0.3 モル、収率 43.4%) を得た。得られたグリオキシル酸銅の 23℃における水への溶解度は 0.08%であった。

【0164】

製造例 7：架橋剤 (A7) (グリオキシル酸亜鉛)

50%グリオキシル酸水溶液 100 g (0.68 モル) に 20%酢酸亜鉛水溶液 312 g (0.34 モル) を加え、2時間反応させた後、アセトン 412 g 添加した。生じた白色結晶をろ過、水洗した後、50℃にて6時間乾燥して、グリオキシル酸亜鉛 58.1 g (0.24 モル、収率 69.0%) を得た。得られたグリオキシル酸銅の 23℃における水への溶解度は 0.07%であった。

20

【0165】

製造例 8：架橋剤 (A1') (グリオキシル酸ナトリウム水溶液)

グリオキシル酸一水和物を水に溶解し、グリオキシル酸の 50%水溶液とした。これに 20%水酸化ナトリウムを pH 9 になるまで加え、グリオキシル酸ナトリウムの 10.9%水溶液を得た。

【0166】

30

〔AA化PVA系樹脂の架橋構造体〕

実施例 1

平均重合度 1200、ケン化度 99 モル%、AA化度 5.0 モル%、水酸基平均連鎖長 22 である AA化PVA系樹脂の 10%水溶液 100 重量部に、架橋剤として製造例 1 で得られた架橋剤 (A1) (グリオキシル酸ナトリウム) を 0.5 重量部 (AA化PVA系樹脂に対して 5 重量%) 添加して混合攪拌し、樹脂組成物水溶液とした。このときの、AA化PVA系樹脂中の AA基量 (Y) に対する架橋剤中のアルデヒド基量 (X) のモル比 (X/Y) は 0.4 であった。

かかる水溶液を PET フィルム上に流延し、23℃、50%RH の条件下で 48 時間放置後、70℃で 5 分間加熱処理を行って厚さ 100 μm のフィルムを得た。

40

得られたフィルムの耐水性、表面抵抗率および耐着色性を以下の要領で評価した。

【0167】

(耐水性)

得られたフィルムを 80℃の熱水に 1 時間浸漬して、フィルムの溶出率 (%) を測定した。なお、溶出率 (%) の算出にあたっては、熱水浸漬前のフィルムの乾燥重量 (X_1) および熱水浸漬後のフィルムの乾燥重量 (X_2) (いずれも g) を求め、下式にて溶出率 (%) を算出した。結果を表 1 に示す。

$$\text{溶出率 (\%)} = [(X_1 - X_2) / X_1] \times 100$$

【0168】

実施例 2 ~ 11

50

実施例 1 において、架橋剤として製造例 2～7 によって得られた架橋剤 (A 2)～(A 7) (A 1') を用い、そほ配合量を表 1 の通りとした以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物水溶液を得て、同様に樹脂組成物フィルムを作製し、同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0169】

比較例 1～4

実施例 1 において、架橋剤としてグリオキザールの 40% 水溶液、グリオキシル酸の 50% 水溶液、およびグルコースとグリオキザールとの反応物である環状アセタール化合物 (オムノヴァ社製「セクアレツツ 755」、55 重量% 水溶液) を用い、その添加量を表 1 に示す通りとした以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物水溶液とし、樹脂組成物フィルムを作製し、同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0170】

比較例 5

実施例 1 において、架橋剤を用いなかった以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物水溶液とし、樹脂組成物フィルムを作製し、同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0171】

【表 1】

	架橋剤	添加量 (対 AA 化 PVA 系樹脂)		耐水性 (溶出率) (%)
		(重量%)	(X/Y)	
実施例 1	A 1 (グリキシル酸 Na)	5	0.4	3
〃 2	A 1 (グリキシル酸 Na)	10	0.8	11
〃 3	A 2 (グリキシル酸 Ca)	5	0.4	2
〃 4	A 3 (グリキシル酸 Mg)	5	0.4	14
〃 5	A 4 (グリキシル酸 Li)	10	0.9	10
〃 6	A 5 (グリキシル酸 Zr)	10	0.2	26
〃 7	A 6 (グリキシル酸 Cu)	5	0.4	51
〃 8	A 6 (グリキシル酸 Cu)	10	0.7	32
〃 9	A 7 (グリキシル酸 Zn)	5	0.4	25
〃 10	A 7 (グリキシル酸 Zn)	10	0.7	12
〃 11	A 1' (グリキシル酸 Na)	5	0.4	3
比較例 1	グリオキザール	1	1.3	4
〃 2	グリオキザール	10	12.5	2
〃 3	グリオキシル酸	5	0.6	89
〃 4	セクアレツツ 755	2.5	0.2	5
〃 5	—	—	—	100

【0172】

表2に示す実施例、比較例にて得られたフィルムおよび樹脂組成物の水溶液に対し、以下の通り、耐着色正と水溶液の安定性を評価した。結果を表2に示す。

(耐着色性)

得られたフィルムを40℃、90%RHの条件下で1週間保管した後のフィルムの着色(黄変)の度合いを目視観察し以下の通り評価した。

○・・・全く着色が認められない

△・・・若干、黄変が認められる

×・・・著しく黄変が認められる

【0173】

(水溶液の安定性)

得られた樹脂組成物の7%水溶液の23℃における粘度(a)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、ローターNo. 2、回転数100rpm)で測定した後、該水溶液を23℃の雰囲気下に置き、7日後の水溶液粘度(b)を測定し、前後の増粘倍率を(b)/(a)で示した。

【0174】

【表2】

	架橋剤	添加量 (重量%)	耐変色性	水溶液の 安定性
実施例1	A1(グリキシル酸Na)	5	○	1.2
〃 3	A2(グリキシル酸Ca)	5	○	1.2
〃 4	A3(グリキシル酸Mg)	5	○	1.1
〃 11	A1'(グリキシル酸Na)	5	○	1.1
比較例1	グリキサール	1	×	ゲル化
〃 3	グリキシル酸	5	○	1.1
〃 4	セアレッツ755	2.5	△	ゲル化
〃 5	—	—	—	1.0

【0175】

表3に示す実施例、および比較例にて得られたフィルムに対し、帯電防止性の指標として、以下の通り、表面抵抗率を想定した。結果を表3に示す。

(表面抵抗率)

得られたフィルムの表面低効率をJIS-K6911に準じ、20℃、65%RH雰囲気下ダイヤインstrument製ハイレスターUP印加電圧100Vにて測定した。結果を表3に示す。

【0176】

【表 3】

	架橋剤	添加量 (重量%)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)
実施例 2	A 1 (グリオキシル酸 Na)	1 0	2.66×10^{10}
〃 5	A 4 (グリオキシル酸 Li)	1 0	2.98×10^{10}
比較例 2	グリオキサール	1 0	6.77×10^{12}
〃 5	—	—	1.02×10^{12}

10

【0177】

これらの結果から明らかなように、AA化PVA系樹脂の架橋剤として本発明の架橋剤を用いると、得られたフィルムの耐水性はグリオキサールとほぼ同等であり、耐変色性と水溶液の安定性の点ではグリオキサールをはるかに凌ぐものである。さらに、本発明の架橋剤を用いたAA化PVA系樹脂架橋物のフィルムは、表面抵抗率が低く、帯電防止性が付与されたものであった。

【0178】

〔フェノール樹脂〕

20

実施例 12

フェノール 9.4 g (0.1 モル) に、製造例 1 で得られた架橋剤 (A 1) (グリオキシル酸ナトリウム) の 10% 水溶液 114 g (0.1 モル) と 25% 水酸化ナトリウム水溶液 8.9 g (0.06 モル) とを加え、6 時間加熱還流してフェノールにグリオキシル酸ナトリウムが付加した生成物を得た。

【0179】

得られた生成物の ^{13}C -NMR スペクトル (Varian 社製「VARIAN NMR Spectrometer Systems」使用、内部標準物質: TMS、溶媒: 重水) は図 3 に示す通りであり、その帰属は以下の通りである。

69~74 ppm : フェノール環に結合したメチン炭素

30

115~131 ppm : フェノール環のオルト位、メタ位、パラ位の炭素

154~158 ppm : フェノール環の水酸基に結合した炭素

179~180 ppm : カルボン酸塩基の炭素

【0180】

これによると、原料として用いたグリオキシル酸ナトリウムのアルデヒド基炭素のケミカルシフトが 87 ppm であるのに対し、生成物では同炭素のケミカルシフトが 69~74 ppm に変化していることから、グリオキシル酸ナトリウムがフェノールと反応し、式 (A) に示す化合物が得られたことが明らかである。なお、式 (A) に示す構造は代表的な構造であり、実際には一付加物~三付加物の混合物であるものと推測される。

【0181】

40

実施例 13

実施例 12 において、架橋剤 (A 1) に代えて製造例 2 で得られた架橋剤 (A 2) (グリオキシル酸カルシウム) 11.5 g (0.05 モル) を用いた以外は、実施例 12 と同様にして生成物を得た。

【0182】

得られた生成物の ^{13}C -NMR スペクトル (Varian 社製「VARIAN NMR Spectrometer Systems」使用、内部標準物質: TMS、溶媒: 重水) は図 4 に示す通りであり、その帰属は以下の通りである。

71~75 ppm : フェノール環に結合したメチン炭素

115~133 ppm : フェノール環のオルト位、メタ位、パラ位の炭素

50

154～158 ppm：フェノール環の水酸基に結合した炭素

179～181 ppm：カルボン酸塩基の炭素

【0183】

実施例12と同様に、原料として用いたグリオキシル酸カルシウムのアルデヒド基炭素のケミカルシフトが87 ppmであるのに対し、生成物では同炭素のケミカルシフトが69～74 ppmに変化していることから、式(A)に代表される化合物が得られたことが明らかである。

【0184】

〔偏光板〕

実施例14

重合度2600、ケン化度99.8モル%のPVA系樹脂からなる厚さ50 μmのPVAフィルムを30℃の水中に浸漬し、ついでヨウ素0.2 g/L、ヨウ化カリウム20 g/Lを含有する30℃の染色液に浸漬・延伸、さらにホウ酸50 g/L、ヨウ化カリウム50 g/Lを含有する53℃のホウ酸処理液に浸漬・延伸して、延伸倍率4.0倍、厚さ28 μmの偏光フィルムを得た。

【0185】

実施例1で用いたものと同様のAA化PVA系樹脂（平均重合度1200、ケン化度99モル%、AA化度5.0モル%、水酸基平均連鎖長22）の5%水溶液100重量部に、架橋剤として製造例1で得られた架橋剤(A1)（グリオキシル酸ナトリウム）を0.25重量部（AA化PVA系樹脂に対して5重量%）添加して混合攪拌し、樹脂組成物水溶液とした。

偏光フィルムの両面に、かかる樹脂組成物水溶液を介して厚さ80 μmのトリアセチルセルロースからなる保護フィルムを貼り合わせ、0.33 MPaの圧力をかけてラミネートし、80℃で10分間乾燥して偏光板を得た。

【0186】

得られた偏光板から、偏光フィルムの延伸方向を長辺として100 mm×50 mmのサンプルを切り出し、評価用サンプルとした。このサンプルの長辺約80 mmを24℃の水中に浸漬し、15時間後に取り出して表面の水分を拭き取った後、浸漬部のサンプル短辺中央部の色抜け量（端からの距離）を測定した。これは、偏光フィルムと保護フィルムの接着剤として用いた本発明の架橋高分子の耐水接着性を評価するもので、耐水接着性が低いと接着部分が剥離し、そこから水分が浸入することによって偏光フィルムからヨウ素が溶け出し、色抜けが生じる。結果を表4に示す。

【0187】

実施例15～19

実施例14において、接着剤として用いた樹脂組成物中の架橋剤とその添加量を表3に示す通りにした以外は実施例14と同様に偏光板を作製し、同様に評価を行った。結果を表4に示す。

【0188】

比較例6～9

実施例14において、架橋剤としてグリオキサールの40%水溶液、およびメチロール化メラミン（住友化学社製または長春人造樹脂社製「スミマールM-30W」）を用い、その添加量を表4に示す通りにした以外は実施例14と同様に偏光板を作製し、同様に評価を行った。結果を表4に示す。

【0189】

10

20

30

40

【表 4】

	架橋剤	添加量 (重量%)	色抜け量 (mm)
実施例 14	A 1 (グリオキシル酸 Na)	5	0
〃 15	A 1 (グリオキシル酸 Na)	10	0
〃 16	A 1 (グリオキシル酸 Na)	50	0
〃 17	A 1 (グリオキシル酸 Na)	100	0
〃 18	A 2 (グリオキシル酸 Ca)	5	0
〃 19	A 3 (グリオキシル酸 Mg)	5	0.5
比較例 6	グリオキサール	1	1.8
〃 7	グリオキサール	5	1.5
〃 8	メチロール化メラミン	10	1
〃 9	メチロール化メラミン	20	0.5

【0190】

これらの結果から明らかなように、AA化PVA系樹脂と本発明の架橋剤による架橋高分子を接着剤として得られた偏光板は、架橋剤としてグリオキサールを用いたものと比較して色抜け量が小さく、優れた耐水接着性を示す。

【0191】

〔感熱記録紙〕

実施例 20

実施例 1 で用いたものと同様の AA 化 PVA 系樹脂（平均重合度 1200、ケン化度 99 モル%、AA 化度 5.0 モル%、水酸基平均連鎖長 22）の 10% 水溶液 100 重量部、製造例 1 で得られた架橋剤（A 1）（グリオキシル酸ナトリウム）0.5 重量部（AA 化 PVA 系樹脂に対して 5 重量%）、カオリン（エンゲルハード社製「UW-90」）25 重量部、ステアリン酸亜鉛の 40% 水溶液（中京油脂社製「ハイミクロン F-930」）9.36 重量部、および水を総量が 200 重量部となるように配合し、保護層用塗工液を作製した。

【0192】

市販の感熱ファクシミリ用紙（協和紙工社製）の感熱発色面上に、得られた保護層用塗工液をアプリケーターにて塗工量が固形分で 10 g/m^2 となるように塗工、70℃で 5 分間乾燥して保護層を形成した。さらに裏面に対しても同様の操作を行い、両面に保護層を有する感熱記録紙を得た。

【0193】

（耐水性）

得られた感熱記録紙を 120℃の熱板上に 1 kg/cm^2 の圧力で 10 秒間押し当てて発色させ、その発色濃度 (C_1) をマクベス濃度計（マクベス社製「RD-100R 型」、アンバーフィールド使用）にて測定した。これを 24℃の水に 10 時間浸漬した後、自然乾燥させ、発色濃度 (C_2) を同様に測定し、下式にて耐水性を求めた。結果を表 5 に示す。

$$\text{耐水性} = C_2 / C_1$$

【0194】

(耐変色性)

得られた感熱記録紙のイエローインデックス (Y I) 値 (Y_1) を色差計 (日本電色工業社製「SZ-Σ90」、反射法) にて測定した。これを 40℃、90%RH の雰囲気下で 5 日間放置し、その Y I 値 (Y_2) を同様に測定し、下式にて耐変色性を求めた。結果を表 5 に示す。

$$\text{耐変色性} = Y_2 / Y_1$$

【0195】

実施例 21～24、比較例 10、11

実施例 20 において、保護層用塗工液に用いた架橋剤とその配合量を表 5 に示す通りにした以外は実施例 20 と同様に保護層を有する感熱記録紙を作製し、同様に評価を行った。結果を表 5 に示す。

【0196】

【表 5】

	架橋剤	添加量 (重量%)	耐水性	耐変色性
実施例 20	A1 (グリオキシル酸 Na)	5	0.89	1.1
〃 21	A1 (グリオキシル酸 Na)	10	0.93	1.1
〃 22	A1 (グリオキシル酸 Na)	50	0.95	1.1
〃 23	A2 (グリオキシル酸 Ca)	5	0.93	1.1
〃 24	A3 (グリオキシル酸 Mg)	5	0.88	1.0
比較例 10	グリオキサール	5	0.85	2.1
〃 11	グリオキシル酸	5	0.45	1.1

【0197】

これらの結果から明らかなように、AA 化 PVA 系樹脂と本発明の架橋剤による架橋高分子を保護層に含有する感熱記録紙は、架橋剤としてグリオキサールを用いたものと比較して優れた耐変色性を示し、グリオキシル酸を用いたものと比較して優れた耐水性を示す。

【0198】

(AA 化 PVA 系樹脂を乳化剤とする水性エマルジョン組成物)

実施例 25

反応缶に、水 136 重量部、AA 化 PVA 系樹脂 (平均重合度 500、ケン化度 99 モル%、アセト酢酸エステル基含有量 5 モル%) 27.3 重量部、AA 化 PVA 系樹脂 (平均重合度 1200、ケン化度 99 モル%、アセト酢酸エステル基含有量 7 モル%) 2.7 重量部を仕込み、温度を 75℃ にした後、酢酸ビニル 100 重量部と 35% 過酸化水素水 0.5 重量部を同時に 3.5 時間かけて滴下して乳化重合を行い、さらに 1 時間熟成したのち可塑剤としてジブチルフタレート 10 重量部を添加、冷却した後、濃度を 43% に調整して、AA 化 PVA 系樹脂を乳化剤とする酢酸ビニル樹脂水性エマルジョンを得た。

【0199】

得られた水性エマルジョン 23 重量部に、製造例 1 で得られた架橋剤 (A1) (グリオキシル酸ナトリウム) の 10% 水溶液を 2.1 重量部、水 77 重量部を配合した。このときの水性エマルジョン中に含まれる AA 化 PVA 系樹脂中の AA 基量 (Y) に対する架橋剤中のアルデヒド基量 (X) のモル比 (X/Y) は 1.0 であった。

得られた水性エマルジョン組成物を PET フィルム上に流延し、23℃、50%RH の

条件下で1日間静置した後、70℃で5分間加熱処理を行って水性エマルジョン組成物の乾燥皮膜（厚さ138μm）を得た。

得られたフィルムの耐水性を以下の要領で評価した。

【0200】

（耐溶剤性）

得られたフィルムを80℃に調整した熱水中に4時間浸漬して、フィルムの溶出率（％）を測定した。なお、溶出率（％）の算出にあたっては、各溶剤浸漬前のフィルムの乾燥重量（ X_5 ）および溶剤浸漬後のフィルムの乾燥重量（ X_6 ）（いずれもg）を求め、下式にて溶出率（％）を算出した。結果を表6に示す。

$$\text{溶出率（％）} = [(X_5 - X_6) / X_5] \times 100$$

10

【0201】

実施例26

実施例25において、架橋剤として製造例2によって得られた架橋剤（A2）（グリオキシル酸カルシウム）を用い、その配合量を0.21重量部とした以外は実施例18と同様にして水性エマルジョン組成物を得た。なお、このときの、水性エマルジョン中に含まれるAA化PVA系樹脂中のAA基量（Y）に対する架橋剤中のアルデヒド基量（X）のモル比（ X/Y ）は1.0であった。かかる水性エマルジョン組成物を用い、実施例25と同様にフィルムを作製し、同様に評価した。結果を表6に示す。

【0202】

比較例12

実施例25において、架橋剤としてグリオキサールの40％水溶液を用い、その配合量を0.53重量部とした以外は実施例25と同様にして水性エマルジョン組成物を得た。なお、このときの、水性エマルジョン中に含まれるAA化PVA系樹脂中のAA基量（Y）に対する架橋剤中のアルデヒド基量（X）のモル比（ X/Y ）は1.0であった。かかる水性エマルジョン組成物を用い、実施例25と同様にフィルムを作製し、同様に評価した。結果を表6に示す。

20

【0203】

比較例13

実施例25において、架橋剤としてグリオキシル酸の50％水溶液を用い、その配合量を0.43重量部とした以外は実施例25と同様にして水性エマルジョン組成物を得た。なお、このときの、水性エマルジョン中に含まれるAA化PVA系樹脂中のAA基量（Y）に対する架橋剤中のアルデヒド基量（X）のモル比（ X/Y ）は1.0であった。かかる水性エマルジョン組成物を用い、実施例25と同様にフィルムを作製し、同様に評価した。結果を表6に示す。

30

【0204】

【表6】

	架橋剤	耐水性（溶出率）（％）
実施例25	A1	7.6
〃 26	A2	7.2
比較例12	グリオキサール	17.0
〃 13	グリオキシル酸	25.9

40

【0205】

これらの結果から明らかなように、AA化PVA系樹脂を乳化剤とする水性エマルジョンに対し、その架橋剤として本発明の架橋剤を用いると、得られた乾燥フィルムの耐水性は、架橋剤としてグリオキサールやグリオキシル酸を用いた場合よりもはるかに優れた結

50

果を示した。

【0206】

〔AA化樹脂の水性エマルジョン組成物〕

実施例 27

反応缶に、水422重量部、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸ナトリウム（クラリアントジャパン社製「ホスタパール BV CONC」）の50%水溶液6重量部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（日本乳化剤社製「ニューコール568」）の80%水溶液7重量部を仕込み（下仕込）、温度を80℃にコントロールしながら、ここに、水400重量部、酢酸ナトリウム1.8重量部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（日本乳化剤社製「Dowfax 2A1」、50%水溶液）11重量部、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸ナトリウム（クラリアントジャパン社製「ホスタパール BV CONC」）の50%水溶液11重量部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（日本乳化剤社製「ニューコール568」）の80%水溶液7重量部、メチルメタクリレート210重量部、ブチルアクリレート225重量部、80%アクリル酸28重量部、スチレン315重量部、アセトアセトキシエチルメタクリレート22.5重量部を乳化混合したもの（乳化モノマー）、および、重合開始剤として3%過硫酸カリウム87.5重量部を滴下して乳化重合させた。重合終了後冷却して、アンモニア水（10%アンモニア）によって中和、水を加えて不揮発分を47%に調整して、AA基を含有するアクリルースチレン系樹脂の水性エマルジョンを得た。

【0207】

得られた水性エマルジョン21重量部に、製造例1で得られた架橋剤（A1）（グリオキシル酸ナトリウム）の10%水溶液を2.25重量部、造膜助剤としてテキサノール1.1重量部、水79重量部を配合した。このときのAA化樹脂エマルジョン中のAA基量（Y）に対する架橋剤中のアルデヒド基量（X）のモル比（X/Y）は1.0であった。

得られた水性エマルジョン組成物をPETフィルム上に流延し、23℃、50%RHの条件下で1日間静置した後、70℃で5分間加熱処理を行って水性エマルジョン組成物の乾燥皮膜（厚さ157μm）を得た。

得られたフィルムの耐溶剤性を以下の要領で評価した。

【0208】

（耐溶剤性）

得られたフィルムを40℃に調整したトルエン、メチルエチルケトン、およびメタノールの各溶剤に4時間浸漬して、フィルムの溶出率（%）を測定した。なお、溶出率（%）の算出にあたっては、各溶剤浸漬前のフィルムの乾燥重量（X₃）および溶剤浸漬後のフィルムの乾燥重量（X₄）（いずれもg）を求め、下式にて溶出率（%）を算出した。結果を表7に示す。

$$\text{溶出率（\%）} = [(X_3 - X_4) / X_3] \times 100$$

【0209】

実施例 28

実施例27において、架橋剤として製造例2によって得られた架橋剤（A2）（グリオキシル酸カルシウム）を用い、その配合量を0.24重量部とした以外は実施例27と同様にして水性エマルジョン組成物を得た。なお、このときの、AA化樹脂エマルジョン中のAA基量（Y）に対する架橋剤中のアルデヒド基量（X）のモル比（X/Y）は1.0であった。かかる水性エマルジョン組成物を用い、実施例27と同様にフィルムを作製し、同様に評価した。結果を表7に示す。

【0210】

比較例 14

実施例27において、架橋剤としてグリオキサールの40%水溶液を用い、その配合量を0.56重量部とした以外は実施例27と同様にして水性エマルジョン組成物を得た。なお、このときの、AA化樹脂エマルジョン中のAA基量（Y）に対する架橋剤中のアルデヒド基量（X）のモル比（X/Y）は1.0であった。かかる水性エマルジョン組成物

を用い、実施例 27 と同様にフィルムを作製し、同様に評価した。結果を表 7 に示す。

【0211】

比較例 15

実施例 27 において、架橋剤としてグリオキシル酸の 50% 水溶液を用い、その配合量を 0.45 重量部とした以外は実施例 27 と同様にして水性エマルジョン組成物を得た。なお、このときの、AA 化樹脂エマルジョン中の AA 基量 (Y) に対する架橋剤中のアルデヒド基量 (X) のモル比 (X/Y) は 1.0 であった。かかる水性エマルジョン組成物を用い、実施例 27 と同様にフィルムを作製し、同様に評価した。結果を表 7 に示す。

【0212】

【表 7】

	架橋剤	耐溶剤性 (溶出率) (%)		
		トルエン	メチルエチルケトン	メタノール
実施例 27	A1 (グリオキシル酸 Na)	6.8	10.8	12.5
〃 28	A2 (グリオキシル酸 Ca)	9.2	11.7	10.8
比較例 14	グリオキサール	20.8	34.9	19.5
〃 15	グリオキシル酸	18.3	25.8	19.0

【0213】

これらの結果から明らかなように、AA 化樹脂の水性エマルジョンに対し、その架橋剤として本発明の架橋剤を用いると、得られた乾燥フィルムの各種溶剤に対する耐溶剤性は、架橋剤としてグリオキサールやグリオキシル酸を用いた場合よりもはるかに優れた結果を示した。

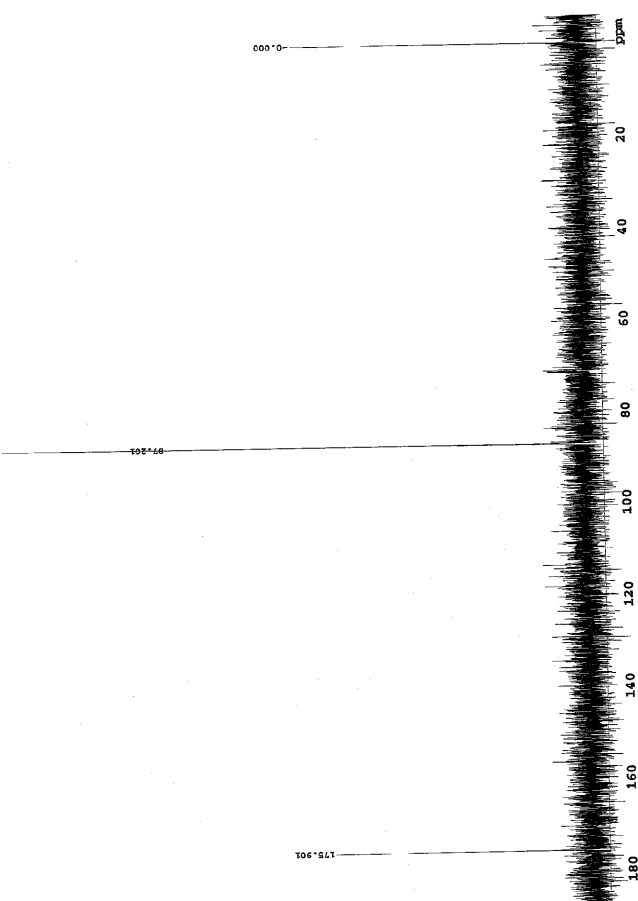
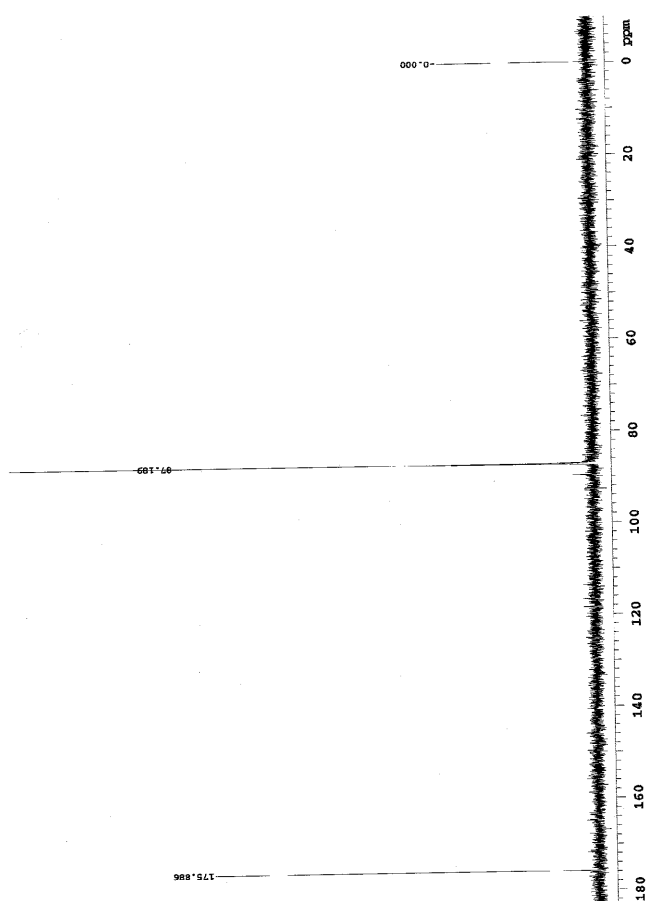
【産業上の利用可能性】

【0214】

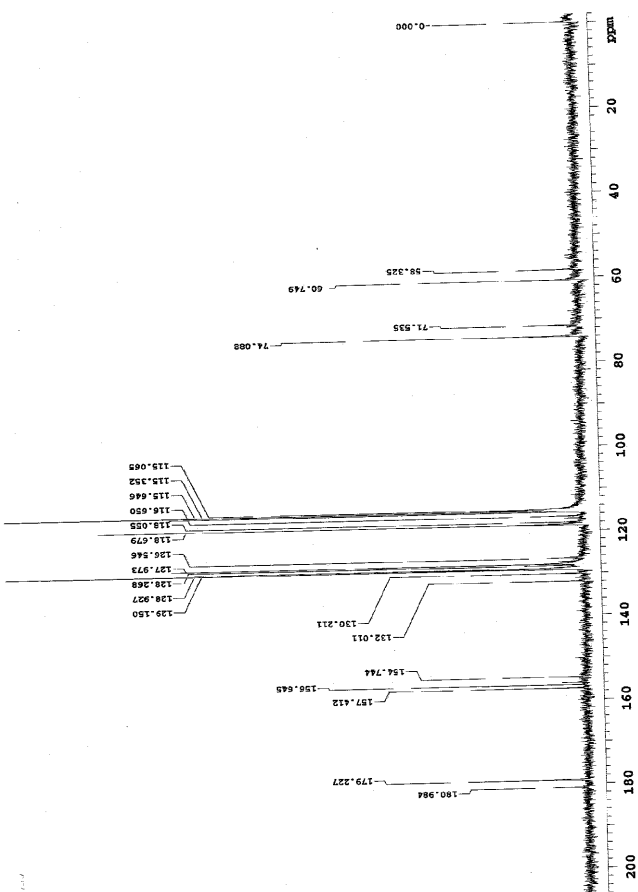
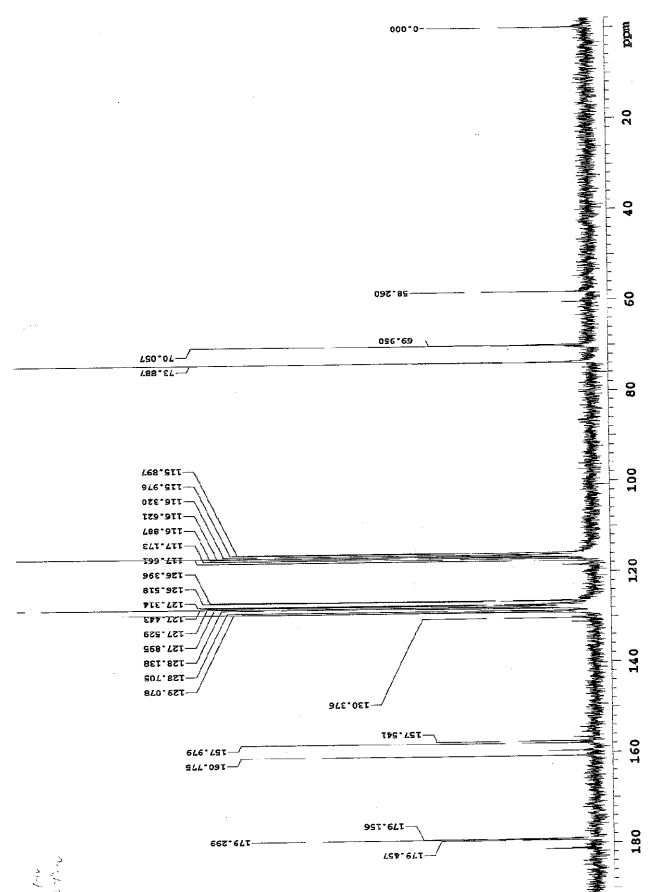
本発明の架橋剤は、架橋高分子形成に用いられる架橋剤として好適であり、例えば、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂において多用されるホルムアルデヒドに対し、臭気がなく、安全性に優れるという特徴を有するものである。さらに、本発明の架橋剤は、これを用いた架橋物に帯電防止性を付与することが可能である。

また、本発明の架橋剤は、線状高分子、特にアセトアセチル基含有 PVA 系樹脂の架橋剤として有用であり、両者を混合した水溶液の保存安定性に優れ、使用時のポットライフが長いという特徴を有し、また、これを架橋して得られた架橋高分子は、良好な架橋構造が形成されていることから、耐水性に優れ、さらには、経時での着色がないという特徴を有するものであり、偏光板における偏光フィルムと保護フィルムとの接着層、感熱記録用媒体の保護層などとして有用である。

【図 2】



【图 4】



フロントページの続き

(72)発明者 来間 亜希子

大阪府大阪市北区大淀中1丁目1番8号 日本合成化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H149 AA25 AB12 AB29 BA02 CA02 EA12 EA22 FA02X FA03W FA63

4F070 AA26 AB02 AC42 AE08 GA06 GC02

4J002 BE021 EG026 EG036 FD146 GH01 GJ01 GP00 HA07