(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3657099号
(P3657099)
(45)発行日　平成17年6月8日(2005.6.8)　(24)登録日　平成17年3月18日(2005.3.18)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | |
|---|---|---|
| C08L 29/04 | C08L 29/04 | A |
| B05D 7/24 | B05D 7/24 | 302M |
| C08K 5/55 | C08K 5/55 | |
| C08L 29/14 | C08L 29/14 | |
| C09D 129/04 | C09D 129/04 | A |

請求項の数 7　(全 9 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-295429
(22)出願日　平成9年10月28日(1997.10.28)
(65)公開番号　特開平11-130928
(43)公開日　平成11年5月18日(1999.5.18)
審査請求日　平成11年6月21日(1999.6.21)
審判番号　不服2001-4982(P2001-4982/J1)
審判請求日　平成13年4月2日(2001.4.2)

(73)特許権者　000003296
電気化学工業株式会社
東京都千代田区有楽町１丁目４番１号
(72)発明者　小竹　弘寿
群馬県渋川市中村１１３５　電気化学工業株式会社　渋川工場内
(72)発明者　石井　久男
群馬県渋川市中村１１３５　電気化学工業株式会社　渋川工場内
(72)発明者　星野　幸久
群馬県渋川市中村１１３５　電気化学工業株式会社　渋川工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）、水酸基の存在でＢ－Ｏ－（Ａ）（式中（Ａ）はポリビニルアセタール系樹脂を表す）で示されるホウ酸エステルに転化しうる官能基を有するホウ素化合物（Ｂ）、および揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）を含有する樹脂組成物。

【請求項２】

ホウ素化合物（Ｂ）が１～４個のアルコキシ基を有する請求項１に記載の樹脂組成物。

【請求項３】

アルコール性溶剤（Ｃ）の沸点が、５０～１２０℃である請求項１または２のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項４】

樹脂組成物中のポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）が０．０１～７５重量％、水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうる官能基を有するホウ素化合物（Ｂ）が０．０００００１～２５重量％、揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）が０．０００１から９９重量％である請求項１から３のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項５】

ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）１重量部に対して、水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうる官能基を有するホウ素化合物（Ｂ）が０．００１重量部～１０重量部、水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうる官能基を有するホウ素化合物（Ｂ）１重量部に対し

て揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）が１重量部以上である請求項１から４のいずれかに記載の樹脂組成物。
【請求項６】
請求項１から５のいずれかに記載の樹脂組成物から揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）を揮発させることによる変成ポリビニルアセタール系樹脂皮膜の形成方法。
【請求項７】
請求項１から５のいずれかに記載の樹脂組成物から揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）を揮発させてなる変成ポリビニルアセタール系樹脂皮膜。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、紙、木材、皮革などの天然物、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂などの高極性樹脂、ガラス、セラミックス、金属などの無機物などとの密着性が良好な塗膜強度に優れた樹脂組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ポリビニルアセタール系樹脂は造膜性、透明性、他素材との密着性及び強度に優れていることから紙、木材、無機物などとの密着剤や各種フィルム、無機物などのコート材として広く使用されている。しかしながら、ポリビニルアセタール系樹脂は、その優れた物性発現の基本である水酸基を多量に含有しているため水との親和性が強く、そのため吸湿による物性変化、特に力学的性質の変化が大きいことや、吸湿による寸法変化が大きいなどの問題点を有する。例えば、低温、低湿度下では脆く割れ等が生じやすく、逆に高温、高湿度下では弾性率が低くなりすぎるとの欠点を有する。また、紙、各種フィルムなどにコートした場合、湿度の変化による寸法変化が基材に比べて大きく、カールしてしまい、さらに塗膜の強度、密着性が経時的に低下するなどの欠点がある。
【０００３】
これらの問題を改善するため、他の重合体や可塑剤とのブレンドや、ポリビニルアセタール系樹脂の水酸基を減少させる変成、多種樹脂をポリビニルアセタール系樹脂の水酸基と結合させるなどの方法が従来行われてきた。しかし、他の重合体をブレンドするのはポリビニルアセタール系樹脂と親和性をもつ重合体の種類が少なく、またポリビニルアセタール系樹脂の水酸基の存在による水との親和性は解消されないことから問題点の大きな改善は困難であった。また、可塑剤をブレンドするのは、長期間の使用に際し可塑剤が減少する問題があり、本質的改善とはならない。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、皮膜形成までは造膜性、密着性などポリビニルアセタール系樹脂の水酸基に由来する特長を活かし、皮膜形成後は、水酸基に由来する問題点を改善する方法を提供することである。
【０００５】
【課題を解決する手段】
本発明はポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）と、水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうる官能基を有するホウ素化合物（Ｂ）及び揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）からなる樹脂組成物を用い、この樹脂組成物を使用目的に応じた操作を行った後、揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）を揮発させることにより変成ポリビニルアセタール系樹脂皮膜を形成するものである。
【０００６】
すなわち本発明は、ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）が有する水酸基の特長である極性が高く、密着性・造膜性に優れる特性を活かして必要に応じてガラス、セラミックス、金属などのフィラーや有機顔料などの微粉体を分散含有せしめ、または有機染料や薬剤等を溶解含有せしめ、これを必要に応じてフィルム、成型物に塗工した後に、揮発性のあるア

ルコール性溶剤（Ｃ）を乾燥によって除去することで水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうる官能基を有するホウ素化合物（Ｂ）をポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）の水酸基と結合させることで水酸基の極性を低減すると同時に撥水性を付与し、ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）の水に対する親和性を低減して耐水・耐湿性を向上するものである。

【０００７】

【発明の実施の形態】

本発明において、ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）はビニルアセタール単位を有する重合体であり、好ましくはビニルアセタール単位を１モル％以上、より好ましくは５モル％以上含有する重合体である。通常ポリビニルアルコール系重合体はビニルエステルやビニルエーテルの単独または共重合体を加水分解することによって製造されるが本発明においては特にその製法に限定されるものではない。ここでビニルエステルとしては、酢酸ビニルが代表的であるが、その他に蟻酸、プロピオン酸、ピバリン酸、カプリン酸、安息香酸などのビニルエステルも挙げられる。また、ビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｔ－ブチルエーテル、ｎ－ブチルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジヒドロフラン、ジヒドロピランなどが挙げられる。

【０００８】

ポリビニルアルコール系重合体はビニルエステルやビニルエーテル以外の単量体に由来する構造を含んでいてもよい。例えば、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類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸あるいはその塩、あるいは炭素数１～３２までのアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数１～３２までのＮ－アルキルアクリルアミドあるいはＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミド、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド等のＮ－ビニルアミド類、アリルアルコール、塩化アリル、アリルグリシジルエーテルなどのアリル化合物、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ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル化ビニル化合物などが挙げられる。

【０００９】

ポリビニルアセタール系重合体は、水酸基に由来する酸素を保持しており、その結果ポリビニルアルコール系重合体としての特長を損なうことが少ないまま極性を低下させることが可能であり、溶剤への溶解性が大きく向上する。また、特性としては、水酸基量等の制御が可能であり、制御範囲も広いので非常に適用範囲が広い。

【００１０】

ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）は１種類あるいは２種類以上を混合して使用することができる。その添加量は樹脂組成物中に好ましくは０．０１～７５重量％、更に好ましくは０．１～５０重量％、特に好ましくは１～３０重量％含有される。ここで、ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）の含有量が少なければ、ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）を使用する効果が乏しくなり、多ければ高粘度となり、皮膜形成が困難になる。

【００１１】

本発明において、水酸基の存在でホウ酸エステルに転換しうる官能基を有するホウ素化合物（Ｂ）とは、ＢとＯ、Ｎ、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉなど異種元素の結合を有し、水酸基（即ちＯＨ）の存在によってホウ酸エステル（即ちＢ－Ｏ）基に転化しうる官能基を有するホウ素化合物を示す。水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうる官能基としては、例えばＢ－Ｏ－Ｃ基、Ｂ－ＯＣ(＝Ｏ)－基、Ｂ－Ｎ基、Ｂ－Ｈ基、Ｂ－Ｃｌ基、Ｂ－Ｂｒ基、Ｂ－Ｉ基などが挙げられる。これらの官能基は、１個のＢ元素に対して、酸性下では１～３個、アルカリ性下では１～４個結合することが可能であり、また該当する官能基が複数の種類が結合していてもよい。この様なホウ素化合物としては、例えばアルコキシ基が１個結合したジメチルメトキシボラン、ジメチルエトキシボラン、ジメチルイソプロポキシボラン、アルコキシ基が２個結合したメチルジメトキシボラン、メチルジエトキシボラン、メチルジイソプロポキシボラン、アルコキシ基が３個結合したトリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリイソプロポキシボラン、アルコキシ基が４個結合したナトリウムテ

トラメトキシボレート、ナトリウムテトラエトキシボレート、ナトリウムテトライソプロポキシボレートなどがある。また、カルボキシ基が１個結合したジメチルアセトキシボラン、カルボキシ基が２個結合したメチルジアセトキシボラン、カルボキシ基が３個結合したトリアセトキシボランなどがある。ハロゲン元素が結合した例としては、塩化ジメチルボランなどがある。この他、トリメチルボランなどがある。

【００１２】

これらのホウ素化合物のうち、水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうる官能基としては、ホウ酸エステルへの転化の容易さ及びホウ酸エステルへの転化反応により生じる生成物の特性からＢ－Ｏ－Ｃ結合が好ましい。また、ホウ酸エステルの中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基が特に好ましい。

【００１３】

また、水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうるホウ素化合物（Ｂ）としてホウ素－酸素－ホウ素（Ｂ－Ｏ－Ｂ）結合を有する化合物も該当しえるが、この結合は安定性が高く、本発明の目的に適合するホウ酸エステルに転化するのが困難であるので、本発明の範囲からは除外される。ただし、Ｂ－Ｏ－Ｂ結合と同時に本発明の目的にかなう官能基を有するホウ素化合物は本発明に含まれる。

【００１４】

これら水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうる官能基を有するホウ素化合物（Ｂ）は１種類或いは２種類以上を使用することができ、その使用量は樹脂組成物中に好ましくは０．０００００１～２５重量％、更に好ましくは０．０００００１～１０重量％、特に好ましくは０．０００００５～５重量％含有される。また、ホウ素化合物（Ｂ）は、好ましくはポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）１重量部に対して０．００１重量部～１０重量部、更に好ましくは０．００５～５重量部、特に好ましくは０．０１～１重量部使用される。ここで、ホウ素化合物（Ｂ）の量が少なければ効果が乏しく、多ければポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）の長所が損なわれる。

【００１５】

本発明に用いられるホウ素化合物（Ｂ）は、本発明にかかる樹脂組成物が重合体皮膜を形成するのに使用されるため、樹脂組成物が皮膜形成に必要な操作を実施されたあとの乾燥工程で揮発しないことが必要である。この様な条件を満足するためには、沸点が３０℃以上、好ましくは５０℃以上、特に好ましくは７０℃以上である。また、この沸点は水酸基の存在によって官能基がホウ酸エステルに転化したあとの樹脂組成物中に存在するホウ素化合物にも当てはまる。

【００１６】

本発明で揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）は、樹脂組成物中に含まれるポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）やホウ素化合物（Ｂ）が熱変質しない程度の温度、すなわち室温～２００℃程度の温度で気化しえる、言い換えれば蒸気圧を有する化合物である。これを沸点で表示するなら、３０～３００℃の沸点が該当するが、好ましくは沸点が３０～２００℃、特に好ましくは５０～１２０℃である。ここで、沸点が低ければ、樹脂組成物のハンドリングに不都合が生じ、高ければ乾燥性が悪く、ホウ素化合物（Ｂ）の効果が活かせない。

【００１７】

また、揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）は、炭素原子と結合した水酸基、即ちＣ－Ｏ－Ｈ基を有する化合物である。そしてこれらの化合物の内、常温で液体で水に対して親和性がある化合物が本発明における揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）として使用され得る。この様な揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）の例としては、メタノール、エタノール、変成アルコール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール、ターシャリブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ

レングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、ブチレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノエチルエーテル、ブチレングリコールモノアセテートなどが挙げられる。また、水は本発明における揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）ではないが、同様の効果を果たす場合がある。

【００１８】

本発明において、揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）は１種類あるいは２種類以上を使用することができ、その使用量は樹脂組成物中に好ましくは０．０００１から９９重量％、更に好ましくは０．０１～９５重量％、特に好ましくは１～９０重量％含有される。ここで、アルコール性溶剤（Ｃ）の量が少なければポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）の水酸基に対する反応が起こりポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）の特長を乏しくし、逆に多ければ使用目的に応じた固形分を得ることが困難になる。

【００１９】

また、アルコール性溶剤（Ｃ）の量はホウ素化合物（Ｂ）１重量部に対して、好ましくは１重量部以上、更に好ましくは３重量部以上、特に好ましくは５重量部以上使用される。ここで、ホウ素化合物（Ｂ）に対するアルコール性溶剤（Ｃ）の量が少なければ、本発明の効果が乏しくなるが、多い場合は通常の溶媒として機能するだけで問題は無い。

【００２０】

本発明にかかる樹脂組成物は、紙、ガラス、セラミックス、フィルム等への塗布またはガラス、セラミックス、金属などの微粉体と混合の操作を行われた後で乾燥され、変成ポリビニルアセタール系樹脂の皮膜形成に供される。このため、本発明にかかる樹脂組成物には本発明を構成する必須成分以外の成分を含有せしめることが一般的に行われる。例えば、塗工を目的にする場合には、他の溶剤、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族有機溶剤類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、安息香酸メチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ベンゾヘノン、アセトフェノン等のケトン類、ヘキサン、ペンタン、オクタン、シクロヘキサン、デカン等の低級パラフィン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、アセトアニリド等のアミド類、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ノルマルブチルアミン、ジノルマルブチルアミン、トリノルマルブチルアニン、アニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ピリジン等のアミン類などの有機溶剤を使用することができる。本発明においてこれらの有機溶剤は特に限定されるものではないが、通常樹脂組成物中に０．１～９９重量％、好ましくは１～９５重量％、特に好ましくは５～９０重量％含有させることができる。

【００２１】

本発明にかかる樹脂組成物中には、ガラス、セラミックス、金属などのフィラーや有機顔料などの微粉体を分散含有せしめることが可能である。また同様に有機染料や医薬・農薬等の整理活性を有する薬剤を分散または溶解含有させめることも可能である。これらの成分は樹脂組成物中に好ましくは０．０１～９９重量％、更に好ましくは０．０５～９５重量％、特に好ましくは０．１～９０重量含有させることができる。

【００２２】

本発明にかかる樹脂組成物は、ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）、水酸基の存在でホウ酸エステルに転化しうる官能基を有するホウ素化合物（Ｂ）、揮発性のあるアルコール性溶剤（Ｃ）及び必要に応じて添加される溶剤や他のフィラー、顔料、染料、薬剤等は通常の方法で混合または分散される。好ましくは、ポリビニルアセタール系樹脂（Ａ）を揮発性のあるアルコール性溶剤や必要に応じて他の溶剤に溶解せしめた後、必要に応じて他のフィラー、顔料、染料、薬剤等と混合または分散し、ここに水酸基の存在でホウ酸エステ

ルに転化しうるホウ素化合物（Ｂ）を混合するのが好ましいが特にこの順序に限定される訳ではない。

【００２３】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、特に記載のない限り「部」及び「％」は、各々重量部及び重量％を表わす。

（実施例１）

撹拌機を付けた容器内にメタノール８０部を仕込みポリビニルアセタール系樹脂としてポリビニルブチラール樹脂（重合度９００、ブチルアセタール部分７９．２％、ビニルアルコール部分１９．０％、酢酸ビニル部分１．８％）２０部を撹拌しながら添加し、室温で２時間かけて溶解後、ホウ素化合物としてトリエトキシボラン０．６部を同じく撹拌しながら添加して、さらに室温で３０分かけて混合した。得られた樹脂組成物について以下の評価を行った。

【００２４】

樹脂組成物をテフロン板の片面に、乾燥後の膜厚が３０μmとなるようにワイヤーバーコーティングにより塗布し、乾燥して試験片を作製した後、塗膜強度測定を行った。評価結果を表１に、また評価基準を下記に示す。

（１）溶液外観得られた樹脂溶液の状態を観察。

○：状態変化が認められない。

×：ゲル化している。

（２）塗膜強度得られた試験片を幅５ｍｍ×長さ１００ｍｍに切り出し、チャック間距離５０ｍｍ、引張り速度１０ｍｍ／ｍｉｎの条件でテンシロン引張り試験機により測定。測定サンプル数＝５個とし、平均値算出。

【００２５】

【表１】

| | ポリビニルアセタール系樹脂 | | ホウ素化合物 | | 溶剤 | | 樹脂組成物の評価結果 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 種類 | 配合量(部) | 種類 | 配合量(部) | 種類（沸点℃） | 配合量(部) | 溶液外観 | 塗膜強度[MPa] |
| 実施例１ | ポリビニルブチラール | ２０ | トリエトキシボラン | ０．６ | メタノール (64.8) | ８０ | ○ | ８０ |
| 実施例２ | ポリビニルブチラール | ２０ | トリエトキシボラン | ６ | メタノール (64.8) | ８０ | ○ | ８８ |
| 実施例３ | ポリビニルブチラール | ２０ | トリエトキシボラン | １４ | メタノール (64.8) | ８０ | ○ | ９０ |
| 実施例４ | ポリビニルブチラール | ２０ | トリブトキシボラン | ６ | メタノール (64.8) | ８０ | ○ | ８２ |
| 実施例５ | ポリビニルブチラール | ２０ | トリエトキシボラン | １４ | ＩＰＡ (82.4) | ８０ | ○ | ８５ |
| 比較例１ | ポリビニルブチラール | ２０ | ―― | ―― | メタノール (64.8) | ８０ | ○ | ５９ |
| 比較例２ | ポリビニルブチラール | ２０ | トリエトキシボラン | １４ | MEK (79.6) | ８０ | × | (測定不可) |

(注) ポリビニルブチラール組成：ビニルアルコール部分=19.0%, 酢酸ビニル部分=1.8%, ブチルアセタール部分=79.2%
トリエトキシボラン、トリブトキシボラン：関東化学株製、
ＩＰＡ：イソプロピルアルコール、ＭＥＫ：メチルエチルケトン

【００２６】

（実施例２～５および比較例１～２）

第１表に示すようにホウ素化合物の種類、ポリビニルアセタール系樹脂に対する配合量及び溶剤の種類を変えた以外は実施例１と同様にして樹脂組成物を作製し、その評価結果を第１表に示す。第１表に示す結果より明らかなように、本発明の樹脂組成物は、比較例と比べて、溶液の外観や、塗膜強度に優れていることが認められる。

【００２７】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の樹脂組成物によれば、ポリビニルアセタール系樹脂の水に

対する親和性を低減して、強靱な塗膜が形成されるため、皮膜に耐水性や高機械的強度が要求される印刷分野、接着剤分野等に好適に使用される。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl.[7] | FI |
| --- | --- |
| C09D 129/14 | C09D 129/14 |

合議体
審判長　井出　隆一
審判官　佐野　整博
審判官　大熊　幸治

(56)参考文献　特開昭６０－１０６８６９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１０６８７０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１１８３３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 29/00 - 29/14
C08K 5/00 - 5/59
C09D129/00 -129/14
B05D 7/00 - 7/26