

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4818563号
(P4818563)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int. Cl.			F I		
CO8L	29/04	(2006.01)	CO8L	29/04	A
B41J	2/01	(2006.01)	B41J	3/04	1O1Y
B41M	5/00	(2006.01)	B41M	5/00	B
B41M	5/50	(2006.01)	B41M	5/18	1O1C
B41M	5/52	(2006.01)	B41M	5/18	1O1E
請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2002-247149 (P2002-247149)
 (22) 出願日 平成14年8月27日 (2002.8.27)
 (65) 公開番号 特開2004-83756 (P2004-83756A)
 (43) 公開日 平成16年3月18日 (2004.3.18)
 審査請求日 平成17年7月20日 (2005.7.20)
 審判番号 不服2008-11540 (P2008-11540/J1)
 審判請求日 平成20年5月7日 (2008.5.7)

(73) 特許権者 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

(72) 発明者 万代 修作
 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 平井 良明
 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

合議体
 審判長 小林 均
 審判官 近藤 政克
 審判官 大島 祥吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール(A)及び下記一般式(1)で表わされるアミノ基含有化合物の炭酸水素塩(B)を含有してなり、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール(A)とアミノ基含有化合物の炭酸水素塩(B)の割合(A/B)が100/0.1~100/50(重量比)であることを特徴とする樹脂組成物。



(ここで、Rは芳香環、脂環、複素環から選ばれる環式化合物の水素を除いた残基を表す)

【請求項2】

上記一般式(1)で表されるアミノ基含有化合物がメタキシリレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンまたはノルボルナンジアミンのいずれかであることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。――

【請求項3】

感熱発色層および/または保護層に請求項1または2記載の樹脂組成物が塗工されてなることを特徴とする感熱記録用媒体。

【請求項4】

インク受容層および/または保護層に請求項1または2記載の樹脂組成物が塗工されてなることを特徴とするインクジェット記録用媒体。

【請求項5】

請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物が含有されてなることを特徴とする接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール（以下、AA化PVAと略記する）を含む樹脂組成物およびその用途に関し、更に詳しくは耐水性および水溶液の粘度安定性に優れた樹脂組成物および該樹脂組成物を用いた感熱記録用媒体やインクジェット記録用媒体や接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、ポリビニルアルコール系樹脂は、分散剤、接着剤、糊剤、フィルム、紙加工剤等に利用されており、かかるポリビニルアルコール系樹脂にアセト酢酸エステル基を導入したAA化PVAも接着剤や紙加工剤用途等において多用されている。

かかるAA化PVAは、通常は架橋剤と併用されて、その架橋反応により耐水性等の特性を発揮しているのが現状である。

かかる架橋剤としては、各種のものが提案されており、中でもアミン系の架橋剤は比較的入手が容易で、本出願人も低温で短時間の熱処理で優れた耐水性が得られる架橋剤として下記一般式(1)で表されるアミノ基含有化合物を提案した(特願2002-016306号)。



(ここで、Rは芳香環、脂肪族環、複素環から選ばれる環式化合物の水素を除いた残基、R₁は水素、アルキル基のいずれかで、nは0または正の整数、mは正の整数をそれぞれ表す)

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

その後、本発明者が上記の架橋剤について、さらに詳細に検討を行ったところ、AA化PVAの水溶液を使用する直前に該水溶液に架橋剤を添加・混合する場合やAA化PVAの水溶液と架橋剤を別々に基材に塗布する場合等のいわゆる二液型として使用する場合には問題ないが、一液型、すなわちAA化PVAと架橋剤を予め混合した組成物として該水溶液を使用する場合には、使用条件や保存状態等により水溶液の粘度が急速に増大し、最終的にはゲル化してしまう恐れがあることが判明した。

したがって、AA化PVAの水溶液に架橋剤を添加して、各種用途に供する一液型での使用の場合においては、室温付近での溶液調製時および保存時にはAA化PVAの架橋反応が進行せず、使用後の塗工液の乾燥および熱処理時に架橋反応が進行して十分な耐水性が得られることが望まれる。

【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者は、かかる事情に鑑みて鋭意検討した結果、AA化PVA(A)、一般式(1)で表わされるアミノ基含有化合物の炭酸水素塩(B)を含有し、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール(A)とアミノ基含有化合物の炭酸水素塩(B)の割合(A/B)が100/0.1~100/50(重量比)である樹脂組成物が上記の目的に合致することを見出して本発明を完成するに至った。



(ここで、Rは芳香環、脂環、複素環から選ばれる環式化合物の水素を除いた残基を表す)

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

本発明に用いるAA化PVA(A)は、後述するようにポリビニルアルコールにジケテンを反応させたり、ポリビニルアルコールとアセト酢酸エステルを反応させてエステル交換

10

20

30

40

50

したりして、ポリビニルアルコールにアセト酢酸エステル基を導入させたもので、かかるポリビニルアルコールとしては、一般的にはポリ酢酸ビニルの低級アルコール溶液をアルカリや酸などのケン化触媒によってケン化したケン化物又はその誘導体が用いられ、さらには酢酸ビニルと共重合性を有する単量体と酢酸ビニルとの共重合体のケン化物等を用いることもできる。

【 0 0 0 6 】

かかる単量体としては、例えばエチレン、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、ビニレンカーボネート類、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、メタアクリロニトリル等のニトリル類、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あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、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、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアルキルアンモニウムクロリド、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、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテルなどのポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、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)アクリルアミド等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリルアミド、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が挙げられる。

【 0 0 0 7 】

かかるAA化PVA(A)の原料となるポリビニルアルコールは、特に限定されないが、ケン化度は70モル%以上(さらには75モル%以上、特に80モル%以上)が好ましく、かかるケン化度が70モル%未満では、水溶性が乏しくなるため好ましくない。また、該ポリビニルアルコールの平均重合度(JIS K 6726に準拠)も特に限定されないが、100~5000(さらには200~4500、特に300~4000)が好ましく、かかる平均重合度が100未満では、十分な耐水性が得られない場合があり、逆に5000を越えると水溶液の粘度が高くなりすぎて作業性や紙加工剤用途に供したときの紙基材への浸透性等が低下して好ましくない。

【 0 0 0 8 】

AA化PVA(A)を得るには、上記の如きポリビニルアルコールとジケテンを反応させる方法、ポリビニルアルコールとアセト酢酸エステルを反応させエステル交換する方法、酢酸ビニルとアセト酢酸ビニルを共重合させ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が得られる点から、ポリビニルアルコール(粉末)とジケテンを反応させる方法で製造するのが好ましい。ポリビニルアルコールとジケテンを反応させる方法としては、ポリビニルアルコール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、有機酸をポリビニルアルコールに予め吸着吸蔵せしめた後、不活性ガス雰囲気下で液状またはガス状のジケテンを噴霧、反応するか、またはポリビニルアルコール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。

【 0 0 0 9 】

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充分である。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。

【 0 0 1 0 】

かくして得られたAA化PVA(A)中のアセト酢酸エステル基の含有量は、0.1~50モル%(さらには0.3~40モル%、特に0.5~30モル%)が好ましく、かか

10

20

30

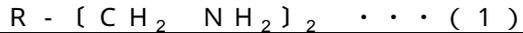
40

50

る含有量が 0.1 モル% 未満では、十分な耐水性が得られない場合があり、逆に 50 モル% を越えると水溶性が低下したり、水溶液の保存安定性が低下する傾向にあり好ましくない。

【0011】

本発明で用いられるアミノ基含有化合物の弱酸塩 (B) のアミノ基含有化合物は、下記の一般式 (1) で表されるものである。



上記の一般式 (1) において、R は芳香環、脂環、複素環から選ばれる環式化合物の水素を除いた残基を表すものである。

かかる上記の一般式 (1) で表されるアミノ基含有化合物としては、メタキシリレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ノルボルナンジアミンのいずれかを用いることが特に好ましい。

【0013】

アミノ基含有化合物の炭酸水素塩 (B) の合成方法としては、アミノ基含有化合物の水溶液に炭酸を添加反応させればよく、アミノ基含有化合物の希薄水溶液に炭酸を添加したり、二酸化炭素を吹き込んだり、あるいはドライアイスを投げ込むなどの方法が挙げられ、二酸化炭素を吹き込む場合は、アミノ基含有化合物の 20 重量% 以下の水溶液を 30 以下で水溶液 pH が 8.0 以下になるまで、二酸化炭素を吹き込み続けて得られる水溶液をそのまま使用することが特に好ましい。

【0014】

かくして、炭酸塩が得られるのであるが、本発明においては、炭酸を十分に付加させて図 1 に示されるような炭酸水素塩とすることが粘度安定化に効果的であり好ましい。

【0015】

また、該アミノ基含有化合物の炭酸塩水溶液は二酸化炭素雰囲気下で保存するのが好ましい。

【0016】

本発明の樹脂組成物は、上記の如き AA 化 PVA (A)、一般式 (1) で表わされるアミノ基含有化合物の炭酸水素塩 (B) を含有してなるもので、AA 化 PVA (A) とアミノ基含有化合物の炭酸水素塩 (B) の含有割合 (A/B) が 100/0.1 ~ 100/50 (さらには 100/0.3 ~ 100/40、特には 100/0.5 ~ 100/30) (重量比) であり、かかる含有割合が 100/0.1 を越えるときは十分な耐水性が得られない場合があり、逆に 100/50 未満では混合後の安定性が低下する傾向にあり好ましくない。

【0017】

また、アミノ基含有化合物の炭酸塩の調製時に二酸化炭素を用いる場合、粘度安定性を考慮すると、AA 化 PVA (A)、アミノ基含有化合物の炭酸水素塩 (B) を含有する本発明の樹脂組成物の水溶液は二酸化炭素雰囲気下で保存することが好ましい。

【0018】

かくして、AA 化 PVA (A)、アミノ基含有化合物の炭酸水素塩 (B) を含有する本発明の樹脂組成物が得られるのであるが、かかる樹脂組成物は、耐水性および水溶液の粘度安定性に優れ、分散剤、接着剤、糊剤、乳化剤、フィルム、繊維、紙塗工剤、各種コーティング用途等に有用であり、特に感熱記録用媒体の感熱発色層や保護層、インクジェット記録用媒体のインク受理層や保護層、あるいは接着剤に含有させることが好ましく、かかる用途について、さらに説明する。

【0019】

かかる感熱記録用媒体は、基材上に 1 感熱発色層および 2 保護層が設けられたもので、本発明では上記の樹脂組成物をこれらの層のいずれか一方或いは両方に適用することができる。すなわち、上記の樹脂組成物を含有した組成物層が、基材に直接および/または他の層を介して積層されて感熱記録用媒体となるのである。

【0020】

10

20

30

40

50

以下、これらの各層について詳細に説明する。

(1) 感熱発色層の場合は、上記のAA化PVA(A)、アミノ基含有化合物の炭酸水素塩(B)にさらに発色性物質と顕色剤を配合した水溶液あるいは水分散液を得た後、該水溶液あるいは水分散液を基材に塗工すればよい。このときのAA化PVA(A)の配合量は、発色性物質および顕色剤の総量に対して10~200重量%が適当である。該水溶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。

【0021】

上記の発色性物質の例としては、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)-6-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、7-アセトアミノ-3-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ5,7-ジメチルフルオラン、3,6-ビス-メトキシエトキシフルオラン、3,6-ビス-シアノエトキシフルオラン等のトリフェニルメタン系染料のロイコ体が挙げられる。

【0022】

また、顕色剤としては、前記発色性物質と加熱時に反応して発色せしめるもので、常温以上、好ましくは70以上で液化もしくは気化するもの、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、n-ナフトール、1-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'-ベ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、発色性物質、顕色剤ともにこれらに限定されるわけではない。

【0023】

該水溶液あるいは水分散液を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、ツーロールサイズプレス法、ゲートロール法等の公知の任意の方法が採用される。該水溶液あるいは水分散液の塗工量は、乾燥重量で0.1~20g/m²(さらには0.5~15g/m²、特には1~10g/m²)程度とすることが好ましい。

【0024】

次に、2 保護層について説明する。

2 保護層とは、上記発色性物質、顕色剤、バインダー(例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類、ラテックス類等)より構成された感熱発色層の上に形成(塗工)される層のことで、上記の樹脂組成物による薄膜状層を形成させればよい。

【0025】

該塗工に際しては、上記で説明したAA化PVA(A)、アミノ基含有化合物の炭酸水素塩(B)を含有した水溶液あるいは水分散液、さらには必要により下記の顔料や各種助剤を混合攪拌して得られた塗工液を用いればよく、このときの塗工量は、AA化PVA(A)の乾燥重量で、0.5~5g/m²程度になるようにすることが好ましい。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。

かかる顔料としては、例えば炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、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、助剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステ

10

20

30

40

50

アリン酸カルシウム、パラフィンワックス等の滑剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、蛍光染料、剥離剤、酸化防止剤などが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

該塗工にあたっては、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、パーコーター法、ツーロールサイズプレス法、ゲートロール法等の公知の任意の手段で実施可能である。

【 0 0 2 7 】

なお、上記の感熱記録用媒体に用いられる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、グラビア用紙等の印刷用紙、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）や、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及びこれらの積層体等）などを使用することができる。

10

【 0 0 2 8 】

また、得られる感熱記録用媒体としては、基材／アンダーコート層／感熱発色層／保護層、基材／アンダーコート層／感熱発色層、基材／感熱発色層／保護層或いは基材／感熱発色層等の層構成とすることが可能である。なお、かかるアンダーコート層とは、記録感度や記録画質の向上を目的として設けられるもので、焼成クレー等の吸油性顔料とポリビニルアルコール等のバインダー樹脂を主成分とする層である。

【 0 0 2 9 】

次に、インクジェット記録用媒体について説明する。

インクジェット記録用媒体については、基材上に 1 インク受容（理）層および 2 保護層が設けられたもので、本発明では上記の樹脂組成物をこれらの層のいずれか一方或いは両方に適用することができる。すなわち、上記の樹脂組成物を含有した組成物層が、基材に直接および／または他の層を介して積層されてインクジェット記録用媒体となるのである。

20

【 0 0 3 0 】

以下、これらの各層について詳細に説明する。

（ 1 ）インク受容層の場合は、上記の A A 化 P V A （ A ） 、 アミノ基含有化合物の炭酸水素塩（ B ） にさらに必要に応じて顔料とインク定着剤を配合した水分散液を得た後、該水分散液を基材に塗工すればよい。このときの A A 化 P V A （ A ） の配合量は、顔料に対して 1 0 ~ 2 0 0 重量%が適当である。また、該水分散液の固形分濃度は作業性を考慮して 5 ~ 2 0 重量%が適当である。

30

【 0 0 3 1 】

上記の顔料の例としては、乾式法シリカ、湿式法シリカ、ゾルゲル法シリカ、コロイダルシリカなどの合成非晶質シリカ、あるいはアルミナ微粒子などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

また、インク定着剤としては、インクジェットインク中の染料分子のスルホン酸基、カルボン酸基などのアニオン性官能基とイオン結合して水に不溶の化合物となりうるもので、 A l 、 C a 、 M g などの多価金属イオン、塩化ベンザルコニウムなどのカチオン性界面活性剤、あるいはカチオン性ポリマーであるポリエチレンイミン塩、ジメチルアミンエピハロヒドリン縮合体、ポリビニルアミン塩、ポリアリルアミン塩、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート四級塩、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩、ジアリルアミンアクリルアミド共重合体塩、カチオン変性 P V A 等のカチオン性化合物が挙げられる。

40

【 0 0 3 3 】

該水分散液を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、パーコーター法、ツーロールサイズプレス法、ゲートロール法、カーテンコーター法等の公知の任意の方法が採用される。該水分散液の基材への塗工量は乾燥重量で 0 . 1 ~ 4 0 g / m ² 、特に好ましくは 0 . 5 ~ 2 0 g / m ² 程度になるようにするのが適当である。塗工後は加熱乾燥により揮発成分を除くことで、目的とする塗工層が形

50

成される。

【0034】

次に、 2 保護層について説明する。

2 保護層とは、顔料、バインダー（例えばポリビニルアルコール、デンプン類、ゼラチン類、ポリビニルピロリドン等）、インク定着剤などから構成されたインク受容層の上に形成（塗工）される層のことで、上記の樹脂組成物による薄膜状層を形成させればよい。

【0035】

該塗工に際しては、上記で説明したAA化PVA(A)および、アミノ基含有化合物の炭酸水素塩(B)、さらには必要により下記の顔料や各種助剤等を混合攪拌して得られた塗工液を用いればよく、このときの塗工量は、AA化PVA(A)の乾燥重量で、0.5～5g/m²程度になるようにすることが好ましい、塗工後は加熱乾燥により揮発成分を除くことで、目的とする塗工層が形成される。

顔料としては、例えばコロイダルシリカ、気相法シリカなどの微粒子状シリカ、あるいは微粒子状アルミナなどが挙げられ、助剤としては、例えば界面活性剤、紫外線吸収剤、蛍光染料などが挙げられる。

【0036】

該塗工にあたっては、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、パーコーター法、ツーロールサイズプレス法、ゲートロール法等の公知の任意の手段で実施可能である。

【0037】

なお、上記のインクジェット記録用媒体に用いられる基材としては、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリイミド、セロファン、セルロイド等の樹脂のフィルム、シート、上質紙、中質紙、(セミ)グラシン紙、光沢紙、(樹脂)コート紙、合成紙等の紙類を挙げることができ、さらには、布、木材、金属等のフィルム、シートなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0038】

次に、接着剤について説明する。

接着剤用途においては、本発明の樹脂組成物を水溶液にして用いることができ、かかる水溶液を被着体に塗布して接着すればよい。かかる被着体としては、木材、紙、ガラス、アルミ箔、プラスチック、偏光板における偏光板フィルムと保護層、不織布、繊維板等が挙げられる。また、該水溶液を無機物(石膏、フェライト、セラミックなど)の粉体に混合してバインダーとして用いることも可能で、さらには各種建材のバインダーとして使用することもできる。

【0039】

上記の接着剤用途においては、水溶液中のAA化PVA(A)濃度を1～30重量%にすることが好ましく、また、無機物粉体のバインダーに用いるときには、該粉体に対してAA化PVA(A)濃度を0.1～10重量%とすることが好ましい。

【0040】

接着後、必要に応じて、30～160の熱処理を3秒から数十時間行い、接着力や耐水性を向上させる場合がある。

【0041】

また、上記の接着剤には必要に応じて、他のポリビニルアルコール系樹脂や澱粉などの水溶性高分子や多価金属やイソシアネートやアミノ樹脂、アルデヒド化合物などの架橋剤、可塑剤、造膜助剤、炭酸カルシウムやクレーなどの体質顔料、酸化チタンなどの有色顔料、防虫剤、消泡剤(あるいは発泡剤)、防錆剤等、充填剤、アルコール類、レシチンやラノリンなどの防腐剤などを配合することも可能である。

【0042】

【実施例】

10

20

30

40

50

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

なお、例中「%」、「部」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

【0043】

実施例1

まず、以下の要領で、アミノ基含有化合物の炭酸水素塩(B)を得た。

メタキシリレンジアミン〔三菱ガス化学社製『MXDA』〕3g、水97gを、搅拌机付きのフラスコに入れて、二酸化炭素雰囲気下にて20℃で攪拌しつつ、二酸化炭素を流量900cc/minで約60分間水溶液に吹き込み反応させて、水溶液のpHが7.0以下になったところで、反応を終了し、メタキシリレンジアミン炭酸塩の5.7%の水溶液を得た。得られた炭酸塩は、二酸化炭素雰囲気下で保存し水溶液のまま使用した。得られたメタキシリレンジアミンの炭酸(水素)塩の¹³C-NMRスペクトルチャートおよびその帰属を図1に示す。

10

【0044】

上記で得られたメタキシリレンジアミン炭酸塩(B)の5.7%水溶液35部に、ケン化度99.1モル%、平均重合度1200、アセト酢酸エステル基4.8モル%含有AA化PVA(A)の12.1%の水溶液165部を混合して本発明の樹脂組成物の水溶液を得た。

得られた水溶液の耐水性および安定性を以下の要領で調べた。

(耐水性)

得られた水溶液をPETフィルム上に流し込み、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樹脂組成物のフィルム(厚さ約100μm)を作製し、かかるフィルムを80℃の熱水に1時間浸漬させ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、熱水浸漬前後のフィルムの重量(いずれもg)を求めて、{(浸漬前のフィルム重量 - 浸漬後のフィルム重量) / 浸漬前のフィルム重量} × 100により算出した。また、上記の各フィルム重量の測定にあたっては、105℃ × 3時間の乾燥を行った後その重量測定を行った。

20

【0045】

(安定性)

得られた水溶液に二酸化炭素を充填して密閉したうえで40℃の恒温器内に静置し、水溶液粘度の変化をブルックフィールド型粘度計で粘度変化を調べた。

30

なお、初期の水溶液の粘度はいずれも約120mPa・sであった。

【0046】

また、下記の要領で感熱記録用媒体を作製して、その評価も行った。

まず、下記の水溶液(a~c液)を用意した。

[a液]

クリスタルバイオレットラクトン	10部
ポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、平均重合度1100)の5%水溶液	10部
水	15部

【0047】

[b液]

ビスフェノールA	50部
ポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、平均重合度1100)の5%水溶液	50部
水	75部

40

【0048】

[c液]

AA化PVA(ケン化度99.1モル%、平均重合度1200、アセト酢酸エステル基4.8モル%含有)(A)の10%水溶液	100部
メタキシリレンジアミン炭酸水素塩(B)5.7%水溶液	18部

50

カオリンクレー

5部

【0049】

上記のa液、b液を別々にサンドグラインダーで平均粒子径2 μ 程度になるまで粉碎し、その後a液、b液、炭酸カルシウム50部及びa液で使ったもの同一のポリビニルアルコール系樹脂の15%水溶液250部を混合して発色液を得た。

次いで、該発色液を坪量50 g/m^2 の上質紙(基材)の上に乾燥後の塗工量が8 g/m^2 になる様にして塗工し、乾燥させて発色層を形成した後、該層の上にバーコーターを用いてc液を乾燥後の塗工量が5 g/m^2 になる様に塗工し、60で乾燥して感熱記録紙を得た。

【0050】

得られた感熱記録紙の耐水性を以下の要領で評価した。

熱傾斜試験機(東洋精機社製)によって120、2 kg/cm^2 、5秒の条件下に印字発色させ、印字発色濃度をマクベス濃度計(マクベス社製『RD-100R型』、アンバーフィルター使用)にて測定し、さらにこの発色させた感熱記録紙を20の水に24時間浸漬させた後、自然乾燥させて印字部の発色濃度を同様に測定し、浸漬前の印字濃度に対する浸漬後の印字濃度の比を算出して、耐水性の指標とした。

【0051】

また、下記の要領でインクジェット記録用媒体を作製して、その評価を行った。

まず、下記の水溶液(d液)を用意した。

[d液]

AA化PVA(ケン化度99.1モル%、平均重合度1200、アセト酢酸エステル基4.8モル%含有)(A)の10%水溶液 400部

メタキシリレンジアミン炭酸水素塩(B)5.7%水溶液 70部

非晶質シリカ〔トクヤマ社製『ファインシール』〕 40部

ポリアミン系染料定着剤〔住友化学社製『スミレーズレジン1001』〕40部

【0052】

上記のd液をホモナイザーにて、5000rpmで5分間攪拌して塗工液を調製した。

次いで、該塗工液を坪量75 g/m^2 の上質紙(基材)の上に乾燥後の塗工量が10 g/m^2 になる様にして塗工し、105で乾燥させてインクジェット記録用紙を得た。

【0053】

得られたインクジェット記録用紙の耐水性を以下の要領で評価した。

かかるインクジェット記録用紙にインクジェットプリンター(セイコーエプソン社製『PM-770C』)で、印字後に、記録用紙を20、65%RH雰囲気中で5分間放置後、印字面に水滴を垂らし、その上を指で擦った場合の印字部の状況を目視観察して、以下のように評価した。

・・・印字面の壊れや剥がれ等が認められない

・・・剥がれが若干認められるが、画像は保持されている

x・・・印字面が壊れ、基材から剥離してしまう

【0054】

また、接着剤としての接着時の耐水性を下記の要領で評価した。

白ラワン単板に上記で得られた本発明の樹脂組成物の水溶液を78 g/m^2 の割合で塗布、10 kg の荷重をかけ40で24時間、60で6時間の乾燥を行った後、沸騰水に1時間浸漬後、オートグラフにてせん断強度を測定した。(引張速度20 $m/時間$)。

【0055】

実施例2

実施例1において、AA化PVA(A)として、ケン化度95モル%、平均重合度1700、アセト酢酸エステル基3モル%含有AA化PVAを用いた以外は実施例1と同様に樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。

【0056】

実施例3

10

20

30

40

50

実施例 1 において、メタキシリレンジアミン炭酸水素塩 (B) の水溶液の混合量を 7 0 部
に変え、かつ A A 化 P V A (A) の 1 5 . 4 % 水溶液を 1 3 0 部混合した以外は実施例 1
と同様に樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。

【 0 0 5 7 】

実施例 4

実施例 1 において、メタキシリレンジアミン炭酸水素塩 (B) に変えてノルボルナンジア
ミン炭酸水素塩 (B) 5 . 4 % 水溶液 3 7 部を A A 化 P V A (A) の 1 2 . 3 % 水溶液 1
6 3 部に混合した以外は実施例 1 と同様に樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。

【 0 0 5 8 】

実施例 5

実施例 1 において、メタキシリレンジアミン炭酸水素塩 (B) に変えて、1 , 3 - ビスア
ミノメチルシクロヘキサン炭酸水素塩 (B) 5 . 6 % 水溶液 3 6 部を A A 化 P V A (A)
の 1 2 . 2 % 水溶液 1 6 3 部に混合した以外は実施例 1 と同様に樹脂組成物を得て、同様
に評価を行った。

【 0 0 5 9 】

比較例 1

実施例 1 において、メタキシリレンジアミン炭酸水素塩 (B) に変えてメタキシリレンジ
アミン 3 % 水溶液 3 5 部を用いた以外は実施例 1 と同様に樹脂組成物を得て、同様に評価
を行った。

【 0 0 6 0 】

実施例および比較例の評価結果を表 1 および 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

[表 1]

樹脂組成物		
	耐水性	安定性
実施例 1	1 1 %	1 ヶ月後も粘度変化は殆どなかった
” 2	1 2 %	同 上
” 3	1 0 %	同 上
” 4	1 0 %	同 上
” 5	9 %	同 上
比較例 1	1 2 %	約 8 分後に 1 0 0 0 m P a · s に達した

【 0 0 6 2 】

[表 2]

	感熱記録用媒体	インジェット記録用媒体	接着剤
	耐水性	耐水性	接着力 (k g · f / c m ²)
実施例 1	0 . 9 6	○	2 0
” 2	0 . 9 8	○	1 9
” 3	0 . 9 8	○	1 7
” 4	0 . 9 5	○	2 1
” 5	0 . 9 6	○	1 8
比較例 1	0 . 9 7	○	2 0

【 0 0 6 3 】

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 4 1 M 5/337 (2006.01) C 0 8 K 5/17
C 0 8 K 5/17 (2006.01)

(56)参考文献 特開平03 - 045656 (JP, A)
特開平03 - 045678 (JP, A)
特開2000 - 345022 (JP, A)
特開2001 - 114963 (JP, A)
特許第3842136 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 29/04
C08K 5/17- 5/18
B41J 2/01
B41M 5/00- 5/52