

(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2005-290046  
(P2005-290046A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>C08F 2/44  
C08F 265/00

F 1

C08F 2/44  
C08F 265/00

テーマコード(参考)

4 J O 1 1  
4 J O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号

特願2004-103045 (P2004-103045)

(22) 出願日

平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

(72) 発明者 白髪 潤

千葉県千葉市中央区千葉寺1220-1

F ターム(参考) 4J011 AB04 BB01 KA02 KA06 KA10  
KB02 KB03 KB19 PA69 PB40  
PC02 PC06 PC15  
4J026 AA45 AA53 AA54 BA05 BA06  
BA09 BA15 BA20 BA26 BA27  
BA37 BA39 BA45 BB01 BB07  
BB08 DA04 DA16 DB21 DB32  
DB33 DB38 FA04 GA06 GA09

(54) 【発明の名称】アクリル系重合体水性分散液及び製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 被覆剤や接着剤として使用した場合に、低温(-30)での屈曲性があり、且つ、常温(25)での硬度に優れた被膜を形成することができる水分散型アクリル系ポリマーを提供すること。

【解決手段】 カルボキシル基を含有するガラス転移温度(実測Tg)が-50~-15であるエチレン性重合体[A]と、前記エチレン性重合体[A]が存在する水性媒体中で単量体成分(b)を一括して仕込んで重合させて得られるガラス転移温度(実測Tg)が30~150であるエチレン性重合体[B]とを含有する重合体粒子[X]を含有することを特徴とするアクリル系水性分散液、水分散型アクリル系ポリマーの製造方法。

【選択図】 なし。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

カルボキシル基を含有するガラス転移温度（実測  $T_g$ ）が  $-50 \sim -15$  であるエチレン性重合体 [A] と、前記エチレン性重合体 [A] が存在する水性媒体中で単量体成分 (b) を一括して仕込んで重合させて得られるガラス転移温度（実測  $T_g$ ）が  $30 \sim 150$  であるエチレン性重合体 [B] とを含有する重合体粒子 [X] を含有することを特徴とするアクリル系重合体水性分散液。

**【請求項 2】**

前記アクリル系重合体水性分散液から形成される被膜が測定温度  $-30$  での引張試験における伸び率が  $50\%$  以上であり、且つ、測定温度  $25$  での引張試験におけるヤング率が  $20 \text{ MPa}$  以上である請求項 1 に記載のアクリル系重合体水性分散液。10

**【請求項 3】**

前記重合体 [A] が、酸価が  $10 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ 、重量平均分子量が  $100,000$  以上で、且つ、ゲル分率（アセトン不溶解分率）が  $95\%$  以下である請求項 1 記載のアクリル系重合体水性分散液。

**【請求項 4】**

前記重合体 [A] と前記重合体 [B] とが、相互に結合し得る反応性官能基を有する請求項 1 記載のアクリル系重合体水性分散液。

**【請求項 5】**

前記重合体 [B] が、カルボキシル基と反応性を有する基を含有する請求項 1 記載のアクリル系重合体水性分散液。20

**【請求項 6】**

前記重合体 [A] と、前記重合体 [B] の重量割合が、固形分比で  $[A] / [B] = 7 / 3 \sim 4 / 6$  である請求項 1 ~ 5 の何れか 1 つに記載のアクリル系重合体水性分散液。

**【請求項 7】**

カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和単量体 (a-1) を必須の成分とする単量体成分 (a) を、水性媒体が存在する反応容器に一括して仕込んで重合し、酸価が  $10 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ 、重量平均分子量が  $100,000$  以上、ゲル分率が  $95\%$  以下で、且つ、重合体の実測  $T_g$  が  $-50 \sim -15$  である重合体 [A] を得、該重合体 [A] の存在する水性媒体中で、重合体の実測  $T_g$  が  $30 \sim 150$  となるようなエチレン性不飽和単量体成分 (b) を一括して仕込んで重合することを特徴とするアクリル系重合体水性分散液の製造方法。30

**【請求項 8】**

前記反応容器として密閉型圧力反応容器を用い、且つ、単量体成分 (a) の反応開始時の密閉型圧力反応容器内の圧力を常圧以上に制御して反応する請求項 7 に記載のアクリル系重合体水性分散液の製造方法。

**【請求項 9】**

前記密閉型圧力反応容器内の圧力を水性媒体と前記重合性単量体成分の混合物の蒸気圧を超える状態に加圧して反応する請求項 8 に記載のアクリル系重合体水性分散液の製造方法。40

**【請求項 10】**

重合開始剤としてレドックス系重合開始剤を使用して重合する請求項 7 に記載のアクリル系重合体水性分散液の製造方法。

**【請求項 11】**

重合開始時の温度が  $10 \sim 50$  の範囲内である請求項 7 に記載のアクリル系重合体水性分散液の製造方法。

**【請求項 12】**

重合体 [A] 中のカルボキシル基の  $10\text{モル\%}$  以上が塩基性物質で中和されたものである請求項 7 に記載のアクリル系重合体水性分散液の製造方法。

**【請求項 13】**

エチレン性不飽和単量体成分( b )が、重合体[ A ]中の反応性官能基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体( b - 1 )を必須成分とするものである請求項7に記載のアクリル系重合体水性分散液の製造方法。

【請求項 1 4 】

重合体[ A ]中の反応性官能基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体( b - 1 )が、カルボキシル基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体である請求項13記載のアクリル系重合体水性分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた低温特性を有し、且つ、常温での硬度に優れた被膜を形成する被覆剤として使用できるアクリル系重合体水性分散液及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、(メタ)アクリレートを重合して得られるアクリル系重合体水性分散液は、アクリルエマルジョンバインダーとして塗料、接着剤、紙加工、繊維加工等の用途に利用されている。これらのアクリル系重合体水性分散液は通常、重合体粒子として存在するために、被膜形成時に重合体粒子相互間の融着による造膜過程を経て被膜化するため、比較的硬度を有する被膜を得ようとした場合、重合体粒子自体が硬質なため、被膜形成時の重合体粒子相互間の融着が十分ではなく、硬くて脆い被膜しか形成しないという欠点がある。また、一般的にアクリル系重合体は感温性が大きく、重合体のガラス転移温度(「Tg」という)以上の温度条件下では、ある程度柔軟な被膜であっても、ガラス転移温度以下の温度条件下になると極端に硬くて脆い被膜になることが知られている。

【0003】

一方、重合体粒子を軟質なものとして、重合体粒子相互間の融着を容易にした場合は、得られる被膜の硬度が不十分なものとなる。

【0004】

これらの欠点を改良するために、(1)硬質な重合体粒子に重合体を可塑化させる可塑剤(「造膜助剤」という)を添加して、重合体粒子相互間の融着性を向上させる方法や、(2)重合体粒子の粒子形態を硬質な重合体と軟質な重合体とから構成される「多層構造粒子」とすることにより重合体粒子相互間の融着性を向上させる方法などが提案されている。

【0005】

しかしながら、方法(1)の可塑剤(造膜助剤)を添加する方法においては、重合体粒子相互間の融着性は改善されるが、被膜化の直後には重合体自体が可塑化されているために柔軟性を有するが硬度を発現し難く、また、経時的に可塑剤が流出するため、被膜の性質(硬度や柔軟性等)が経時的に変化するという欠点を有し、さらに、重合体のガラス転移温度より低い温度条件下では極端に硬くて脆い被膜になるという欠点は改善されない。

【0006】

また、方法(2)の重合体粒子の粒子形態を硬質な重合体と軟質な重合体から構成される多層構造粒子とする方法は、当該分野においては公知であり、例えば、優れた低温特性を有し、且つ、常温での硬度に優れた被膜を形成する被覆剤が開示されている(例えば、特許文献1参照。)。しかし、常温での硬度は比較的高いものの、低温での柔軟性という点がまだ不十分であり、実用上問題があった。

【0007】

【特許文献1】特開2003-147150号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、被覆剤や接着剤として使用した場合に、低温(-30)での屈曲性があり、且つ、常温(25)での硬度に優れた被膜を形成することができるア

10

20

30

40

50

クリル系重合体水性分散液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は上記の課題を解決すべく、銳意検討の結果、以下の知見を得た。

【0010】

(1) アクリル系重合体水性分散液において、カルボキシル基を含有するガラス転移温度(実測Tg)が-50~-15であるエチレン性重合体[A]と、前記エチレン性重合体[A]が存在する水性媒体中で単量体成分(b)を一括して仕込んで重合させて得られるガラス転移温度(実測Tg)が30~150であるエチレン性重合体[B]とを含有する重合体粒子[X]を含有することを特徴とするアクリル系重合体水性分散液が低温(-30)で屈曲性があり、且つ、常温(25)での硬度に優れた被膜を形成することができる。

10

【0011】

(2) 前記(1)の水分散性アクリル重合体を製造する方法として、カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和単量体(a-1)を必須の成分とする単量体成分(a)を、水性媒体が存在する反応容器に一括して仕込んで重合し、酸価が10~300mgKOH/gであり、重量平均分子量が100,000以上であり、ゲル分率が95重量%以下であり、且つ、重合体の実測Tgが-50~-15である重合体[A]を得、該重合体[A]の存在する水性媒体中で、重合体の実測Tgが30~150となるエチレン性不飽和単量体成分(b)を一括して仕込んで重合することを特徴とするアクリル系重合体水性分散液の製造方法が、簡便且つ有用であることを見いたした。

20

【0012】

即ち、本発明は、カルボキシル基を含有するガラス転移温度(実測Tg)が-50~-15であるエチレン性重合体[A]と、前記エチレン性重合体[A]が存在する水性媒体中で単量体成分(b)を一括して仕込んで重合させて得られるガラス転移温度(実測Tg)が30~150であるエチレン性重合体[B]とを含有する重合体粒子[X]を含有することを特徴とするアクリル系重合体水性分散液を提供する。

30

【0013】

また、本発明は、カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和単量体(a-1)を必須の成分とする単量体成分(a)を、水性媒体が存在する反応容器に一括して仕込んで重合し、酸価が10~300mgKOH/g、重量平均分子量が100,000以上、ゲル分率が95重量%以下で、且つ、重合体の実測Tgが-50~-15である重合体[A]を得、該重合体[A]の存在する水性媒体中で、重合体の実測Tgが30~150となるようなエチレン性不飽和単量体成分(b)を一括して仕込んで重合することを特徴とするアクリル系重合体水性分散液の製造方法をも提供する。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば常温での硬度に優れた被膜を形成する被覆剤とこれに用いるアクリル系重合体水性分散液の製造方法を提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明に用いる重合体粒子[X]は、少なくとも重合体[A]から成るA層および重合体[B]から成るB層の2種の層から構成されており、特にその層構造が特定されるものではないが、例えば、A層をマトリックスとしてB層が該マトリックスのA層内に1つの塊状となって、或いは多数に分散して存在し、マトリックスとなるA層中に存在するものがあげられる。更に、具体的には、B層をコア、A層をシェルとする「コア-シェル構造」、或いは、B層がA層中に多数に分散し、A層がB層を完全に或いは不完全にカプセル化している構造、或いは、A層とB層の重合体が多数の不連続なドメインを形成する相互貫入網目構造などの不均質な構造、或いは、A層が水性媒体中に溶解ないしは非粒子状態で分散しており、B層がA層をマトリックスとして粒子状に分散している状態等が挙げら

50

れる。

【0016】

また、本発明の目的である、被膜の低温特性と常温での硬度の発現を阻害しない範囲で、A層、B層以外の性状の層が重合体粒子[X]中に存在していてもよい。

【0017】

これら何れの分散状態においても重合体[A]から成るA層が重合体粒子の最外殻部に存在するものである粒子形態が好ましい。

【0018】

また、上記の構成のうち、A層とB層がそれぞれ同心のいわゆる「コア-シェル構造」  
或いは、B層がA層中に多数に分散し、A層がB層をカプセル化している構造を形成し、  
A層が粒子最外殻部に位置する構造が、低温特性に優れ、且つ、常温での硬度にも優れる  
ため好ましい。  
10

【0019】

この形態学的な粒子構造は、当該分野で知られている種々の方法で観察することができるが、染色法を用いた走査透過型電子顕微鏡による観察が、各層間の違いを強調するため適している。また、クライオミクロトームを用いて作成した粒子の断面を、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察する方法においても、粒子構造を確認することができる。

【0020】

また、後述する本発明の製造方法により得られるアクリル系重合体水性分散液において、電子顕微鏡観察で、B層の重合体[B]がA層の重合体[A]中に存在していることが確認できる。  
20

【0021】

本発明のアクリル系重合体水性分散液とは、水性媒体中に分散する重合体粒子[X]が、少なくともA層およびB層の2種の層から構成されており、A層がカルボキシル基を含有し、且つ、実測Tgが-50~-15である重合体[A]から構成され、B層が前記エチレン性重合体[A]が存在する水性媒体中で単量体成分(b)を一括して仕込んで重合させて得られる実測Tgが30~150である重合体[B]から構成され、該アクリル系重合体水性分散液から形成される被膜が、測定温度-30での引張試験における伸び率が50%以上であり、且つ、測定温度25での引張試験におけるヤング率が20MPa以上である。  
30

【0022】

前記A層は、重合体粒子[X]の最外殻部に存在し、ガラス転移温度(実測Tg)が-50~-15である柔軟な重合体[A]から成り、被膜の低温(-30)での屈曲性を付与している。

【0023】

被膜の低温(-30)での屈曲性は、重合体[A]のガラス転移温度の影響を大きく受けるが、重合体[A]のガラス転移温度(実測Tg)を好ましくは-15以下にすると、重合体粒子[X]から形成される被膜が、測定温度-30での引張試験での伸び率が50%以上となり、屈曲性に優れた被膜が得られる。更に、重合体[A]の実測Tgは、より好ましくは-20以下、特に好ましくは-30以下とすることが屈曲性に優れるため好ましい。  
40

【0024】

一方、常温(25)での硬度を保持するという点から、重合体[A]の実測Tgは-50以上とすることが好ましく、-40以上であることがより好ましい。

【0025】

ここで、重合体のガラス転移温度(実測Tg)、および測定温度-30での引張試験での伸び率とは、後記の実施例に示す方法で測定した値である。

【0026】

また、重合体[A]は、前記の条件を備え、且つ、水性媒体中で単量体成分(a)を一括して仕込んで重合させて得られたエチレン性重合体[A]とすることにより、低温(-50

30 )での屈曲性が著しく向上するため好ましい。

【0027】

また、重合体 [A] はカルボキシル基を含有する重合体であり、重合体 [A] のカルボキシル基は、(1)重合体粒子 [X] を水性媒体中で安定的に分散させる目的で使用すると共に、(2)後述する重合体 [B] 中の官能基との架橋性反応基としても作用する。

【0028】

また、得られる被膜の低温での屈曲性と常温での硬度のバランスから、重合体粒子 [X] のA層を構成する重合体 [A] と、B層を構成する重合体 [B] の重量割合が、固形分比で [A] / [B] = 7 / 3 ~ 4 / 6 であることが好ましく、常温での硬度に優れる点から [A] / [B] = 6 / 4 ~ 4 / 6 であることがより好ましい。

【0029】

本発明で使用する重合体粒子 [X] のA層を構成する重合体 [A] 中のカルボキシル基の含有量は、特に制限を受けるものではないが、重合体粒子 [X] の水性媒体中の分散安定性および被膜の耐水性をバランス良く付与できる点から、酸価として 10 ~ 300 mg KOH / g の範囲であることが好ましい。

【0030】

また、重合体粒子 [X] は、上述の通り少なくとも A 層と B 層の 2 種の層で構成されており、カルボキシル基を含有する重合体 [A] で安定化された粒子である。重合体粒子 [X] 全体の酸価は、重合体粒子 [X] の分散安定性や得られる被膜の耐水性の面から、酸価が 5 ~ 100 の範囲であることが好ましい。

【0031】

ここで、酸価とは、重合体 [A] または重合体粒子 [X] に含まれるカルボキシル基の量を表す数値で、重合体 [A] または重合体粒子 [X] 1 g 中に含まれる遊離カルボキシル基を中和するために要する水酸化カリウムの mg 数であり、測定は後記の実施例にて示される条件で実施される。

【0032】

また、本発明で使用する重合体粒子 [X] のA層を構成する重合体 [A] の分子量は、特に制限を受けるものではないが、重量平均分子量で 100,000 以上であることが好ましい。重量平均分子量がかかる範囲であれば、優れた低温屈曲性と耐水性を有し、粘着性が少なく、プロッキングし難い被膜を得ることができる。

【0033】

前記重量平均分子量とは、重合体 [A] を構成する重合体を溶媒 (テトラヒドロフラン) に溶解して、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC 法) で測定することにより行われるポリスチレン換算での重量平均分子量を示し、測定は後記の実施例にて示される条件で実施される。

【0034】

前記重合体 [A] の重量平均分子量は、100,000 以上であることが好ましく、例えば、分子量を高くするために重合体 [A] を三次元に架橋してもよいが、この場合は、カルボキシル基含有重合体 [A] のアセトン不溶解分で表されるゲル分率が 95 重量 % 以下にすることが好ましく、ゲル分率が 0 重量 % (アセトン不溶解分が 0 重量 % ) であってもよいが、とくに、5 ~ 95 重量 % であることが好ましい。

【0035】

即ち、重合体 [A] のゲル分率を 95 重量 % 以下にすることにより、重合体 [A] を重合体粒子 [X] の最外殻部に存在させることができると、更に、後述する単量体成分 (b) 重合時の安定性も向上し、また、得られる被膜の低温特性も良好なものとなる。

【0036】

本発明で使用する重合体粒子 [X] のA層を構成する重合体 [A] は、カルボキシル基の他、更に後述するB層を構成する重合体 [B] 中の反応性官能基と反応性を有する基を含有していると、A層とB層が該反応性官能基によって相互に結合し、常温での被膜の硬度や、耐水性が向上するため、好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0037】

A層に導入し得るカルボキシル基以外の反応性官能基としては、具体的には、例えば、グリシジル基、水酸基、アミノ基、メチロールアミド基、加水分解性シリル基もしくはシラノール基、アジリジニル基、イソシアナート基、ブロックイソシアナート基、オキサゾリン基、アミド基、カルボニル基、アセトアセチル基、アリル基、シクロベンテニル基等が挙げられる。

## 【0038】

前記A層中の反応性官能基とB層中の反応性官能基は、アクリル系重合体水性分散液の製造時に反応して重合体粒子[X]内で架橋していてもよいが、被膜の造膜性や硬度の点から、造膜前の重合体粒子においては未架橋のまま残存していることが好ましく、被膜形成時、或いは被膜形成後に反応性官能基を反応させることにより、架橋被膜を形成することが諸物性を著しく向上させるため、より好ましい。

## 【0039】

次に、本発明で使用する重合体粒子[X]のB層を構成する重合体[B]は、重合体粒子[X]のA層よりも内部に存在し、実測Tgが30～150である剛直な重合体[B]から成り、重合体粒子[X]の内部に剛直な重合体[B]が存在することにより、被膜の低温特性を維持しつつ、常温での硬度を向上させている。

## 【0040】

被膜の常温での硬度は、重合体[B]のガラス転移温度の影響を大きく受けるが、実測Tgを30以上とすると、重合体粒子[X]から形成される被膜が、測定温度25での引張試験でのヤング率が20MPa以上となり、硬度に優れた被膜が得られる。更に、重合体[B]の実測Tgは、35以上とすることが硬度に優れるため好ましい。

## 【0041】

ここで、測定温度25での引張試験でのヤング率とは、後記の実施例に示す方法で測定し決定された値である。

## 【0042】

一方、被膜の低温(-30)での屈曲性を維持するためには、重合体[B]の実測Tgが150以下であることが好ましい。

## 【0043】

また、重合体[B]は、前記の条件を備え、且つ、水性媒体中で単量体成分(b)を一括して仕込んで重合させて得られたエチレン性重合体[B]とすることにより、低温(-30)での屈曲性を維持し、且つ常温での硬度が著しく向上するため好ましい。

## 【0044】

本発明で使用する重合体[B]の分子量は、特に制限を受けるものではないが、被膜の常温(25)での硬度を向上させるという点から、重合体[B]の分子量は、重量平均分子量で100,000以上であることが好ましい。

## 【0045】

本発明で使用する重合体粒子[X]のB層を構成する重合体[B]は、A層中の重合体[A]のカルボキシル基やその他の反応性官能基と反応性を有する基を含有していると、A層とB層が該反応性基により結合し、常温での被膜の硬度や、耐水性が向上するため好ましく、特に、被膜の耐水性を向上させるという点から、重合体[B]にカルボキシル基と反応性を有する官能基を含有することが好ましい。

## 【0046】

本発明で使用する重合体粒子[X]のB層を構成する重合体[B]中のカルボキシル基と反応性を有する官能基としては、例えば、グリシジル基、メチロールアミド基、アジリジニル基、イソシアナート基、ブロックイソシアナート基、オキサゾリン基等が挙げられるが、特に、グリシジル基を導入した場合が被膜の耐水性の向上効果が高く、好ましい。

## 【0047】

また、B層を構成する重合体[B]には、A層中の重合体[A]のカルボキシル基以外の反応性官能基と反応性を有していて、カルボキシル基とは反応性を持たない反応性官能

10

20

30

40

50

基（以下、「カルボキシル基と非反応性の官能基」と略記）を導入してもよく、具体的には、例えば、水酸基、アミノ基、アミド基、カルボニル基、加水分解性シリル基もしくはシラノール基、アセトアセチル基、アリル基、シクロペンテニル基等が挙げられる。

#### 【0048】

この様なA層を構成する重合体[A]およびB層を構成する重合体[B]に存在する反応性官能基との組み合わせとしては、例えば、以下に挙げる組み合わせがそれら相互の反応性に優れる点から好ましい。

#### 【0049】

即ち、A層中のカルボキシル基と、B層中のグリシジル基、メチロールアミド基、アジリジニル基、イソシアナート基、ロックイソシアナート基、オキサゾリン基との組み合わせ；A層中のグリシジル基と、B層中のアミノ基、メチロールアミド基、アセトアセチル基、加水分解性シリル基もしくはシラノール基との組み合わせ；A層中の水酸基と、B層中のメチロールアミド基、イソシアナート基、ロックイソシアナート基、加水分解性シリル基もしくはシラノール基との組み合わせ；A層中のアミノ基と、B層中のグリシジル基、アセトアセチル基との組み合わせ；A層中のメチロールアミド基と、B層中のメチロールアミド基、水酸基、グリシジル基、イソシアナート基、ロックイソシアナート基、アミド基、アセトアセチル基、加水分解性シリル基もしくはシラノール基との組み合わせ；A層中の加水分解性シリル基もしくはシラノール基と、B層中の水酸基、メチロールアミド基、グリシジル基、加水分解性シリル基もしくはシラノール基との組み合わせ；A層中のイソシアナート基と、B層中の水酸基、メチロールアミド基、グリシジル基、アセトアセチル基との組み合わせ；A層中のアミド基と、B層中のメチロールアミド基、アセトアセチル基との組み合わせ；A層中のアセトアセチル基と、B層中のアミノ基、メチロールアミド基、グリシジル基、イソシアナート基との組み合わせ；A層中のシクロペンテニル基と、B層中のシクロペンテニル基との組み合わせ；A層中のアリル基と、B層中のアリル基との組み合わせ；或いは更に、これら2種以上の組み合わせ等が使用できる。

#### 【0050】

上記の組み合わせの中でも、A層中のカルボキシル基と、B層中のグリシジル基、メチロールアミド基、アジリジニル基、イソシアナート基、ロックイソシアナート基、オキサゾリン基との組み合わせ、及び、A層中の加水分解性シリル基もしくはシラノール基と、B層中の水酸基、メチロールアミド基、グリシジル基、加水分解性シリル基もしくはシラノール基との組み合わせが、得られる被膜の常温での硬度や耐水性等の諸物性が著しく向上するため、好ましい。

#### 【0051】

上述したA層中の反応性官能基とB層中の反応性官能基は、アクリル系重合体水性分散液の製造時に反応して重合体粒子[X]内で架橋していくても良いが、被膜の造膜性や硬度の点から、造膜前の重合体粒子においては未架橋のまま残存していることが好ましく、被膜形成時、或いは被膜形成後に反応性官能基を反応させることにより、架橋被膜を形成させることが常温での硬度や耐水性等の諸物性を一層向上させるためより好ましい。

#### 【0052】

本発明のアクリル系重合体水性分散液を構成する重合体粒子[X]の粒子径は、特に制限されるものではないが、粒子径（体積基準での50%メジアン径）が100～1500nmであることが、被膜形成時の乾燥性に優れることから好ましい。

#### 【0053】

また、アクリル系重合体水性分散液の固形分濃度は、特に制限されるものではないが、固形分濃度が40重量%以上であることが、被膜形成時の乾燥性に優れることから好ましい。

#### 【0054】

本発明のアクリル系重合体水性分散液は、それ自体、常温もしくは加熱乾燥により、低温特性に優れ、且つ、常温での硬度や耐水性に優れる被膜を形成するものであるが、必要に応じて、水溶性、或いは水分散性の架橋剤を添加して使用でき、架橋剤としては、例え

10

20

30

40

50

ば、多官能性メラミン化合物、多官能性ポリアミン化合物、多官能性ポリエチレンイミン化合物、多官能性（ブロック）イソシアネート化合物、多官能性ヒドラジン化合物、金属塩化合物等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物として使用することができる。

【0055】

また、前記架橋剤の他に、水溶性、或いは水分散性の熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等を混和して使用することもできる。

【0056】

更に、必要に応じて、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で、充填剤、顔料、pH調整剤、被膜形成助剤、レベリング剤、増粘剤、撥水剤、消泡剤等公知のものを適宜添加して使用することができる。

【0057】

本発明のアクリル系重合体水性分散液の製造方法とは、所望とする被膜の低温特性や硬度を発現するためには、重合体[A]および重合体[B]の分子量を高めることが好ましく、そのためには以下に詳述する本発明の製造方法によって製造することが好ましい。また、本発明の重合体水性分散体の製造方法によれば、アクリル系重合体水性分散液の貯蔵安定性や生産性の向上にも効果がある。

【0058】

即ち、本発明のアクリル系重合体水性分散液の製造方法は、カルボキシル基を含有するエチレン性不飽和单量体(a-1)を必須の成分とする单量体成分(a)を、水性媒体が存在する反応容器に一括して仕込んで重合し、酸価が10～300mg KOH/gであり、重量平均分子量が100,000以上であり、ゲル分率が95重量%以下であり、且つ、重合体の実測Tgが-50～-15である重合体[A]を得、該重合体[A]の存在する水性媒体中で、重合体の実測Tgが30～150となるエチレン性不飽和单量体成分(b)を一括して仕込んで重合することを特徴とするアクリル系重合体水性分散液の製造方法である。

【0059】

本発明の重合体水性分散液の製造方法における重合体粒子[X]を製造する際の重合体[A]の水性媒体中の性状は、特に制限されず、重合体[A]が水性媒体に完全に溶解している場合や、水性媒体に半可溶化している場合、或いは水性媒体中に粒子として分散している場合等が挙げられるが、前述の如く被膜の低温特性や常温での硬度を向上し、更に耐水性などの諸物性を向上させるためには、重合体[A]の酸価をできる限り低く抑制し、且つ、分子量を高めることが好ましく、具体的には重量平均分子量を100,000以上とすることが好ましい。このような特性の重合体[A]を水性媒体中で安定的に存在させるには、重合体[A]は水性媒体中に粒子として分散していることが好ましい。

【0060】

本発明においては、水性媒体中に粒子として分散する重合体[A]の粒子径（体積基準での50%メジアン径）は、特に制限を受けるものではないが、後述するエチレン性不飽和单量体成分(b)の重合時の安定性や、最終的に得られる被膜の造膜性等の点から、粒子径（体積基準での50%メジアン径）が10～1000nmの範囲であることが好ましい。

【0061】

本発明において、重合体[A]を水性媒体中で製造する方法としては、カルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体成分(a-1)を必須成分とする单量体成分(a)を、水性媒体が存在する反応容器に一括して仕込んで重合する方法が、得られるアクリル系重合体水性分散液の低温での屈曲性に優れるため好ましい。

【0062】

また、重合体[A]を水性媒体中で製造した場合、重合体[A]を水性媒体中に分散させる工程が省略でき、重合体[A]の製造工程と单量体成分(b)の重合工程を連続して行えるので製造工程を簡素化できる点からも好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0063】

本発明において、重合体[A]を水性媒体中で重合する際に用いる単量体成分(a)は、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体(a-1)を必須成分とするが、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体(a-1)としては、分子内にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するものであれば特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルプロピオン酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸ハーフエステル、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート、-(メタ)ヒドロキシエチルハイドロゲンフタレートおよびこれらの塩等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。これらの中でも、特に、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体として、メタクリル酸を用いると、単量体成分(b)重合時の安定性に優れるため好ましい。

10

## 【0064】

本発明で使用する単量体成分(a)としては、上記のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体(a-1)の他、その他のエチレン性不飽和単量体(a-2)を併用して重合させることにより、重合体のガラス転移温度(-50~-15)および酸価を前述の好ましい範囲に調整した重合体[A]を得ることができる。

## 【0065】

前記その他のエチレン性不飽和単量体(a-2)としては、エチレン性不飽和単量体(a-1)と共に重合性のあるものであれば特に限定されず、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有ビニル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチラート、バーサチック酸ビニル等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、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和カルボン酸のニトリル類；スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、-ハロスチレン、ビニルナフタリン、ジビニルスチレン等の芳香族環を有するビニル化合物；イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、エチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。これらのなかでも特に重合が容易であり、重合体のガラス転移温度の調整が容易である点から(メタ)アクリル酸エステル類が好ましい。

20

30

40

## 【0066】

本発明において、所望のガラス転移温度(即ち、実測Tgが-50~-15の範囲)の重合体[A]を得るために、アルキル基の炭素原子数が4~12の長鎖アルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステル類を使用することが好ましい。

## 【0067】

また、本発明においては、単量体成分(a)中のその他のエチレン性不飽和単量体として、上述した単量体と共に、カルボキシル基以外の反応性官能基を有するエチレン性不飽和単量体(a-3)を併用して重合することにより、後述するB層を形成するエチレン性重合体[B]中の反応性官能基と結合して、耐水性等の諸物性が向上するため、好ましい。

50

## 【0068】

また、カルボキシル基以外の反応性官能基を有するエチレン性不飽和单量体 (a-3) の反応性官能基がカルボキシル基と反応性を有するものである場合、重合体 [A] の分子量を増大させ耐水性等の諸物性を向上させる効果があるが、前述の如く重合体 [A] のゲル分率が 95 重量 % 以下となる条件 (反応性官能基の種類、量の選択、重合体 [A] 重合時の反応温度、重合時の系の pH 等の調節) で使用する必要がある。

## 【0069】

本発明で使用するカルボキシル基以外の反応性官能基を有するエチレン性不飽和单量体 (a-3) としては、特に限定されるものではないが、例えば、グリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有重合性单量体；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレート等の水酸基含有重合性单量体；アミノエチル (メタ) アクリレート、N-モノアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート、N,N-ジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート等のアミノ基含有重合性单量体；N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-イソプロポキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等のメチロールアミド基及びそのアルコキシ化物含有重合性单量体；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (-メトキシエトキシ) シラン、- (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、- (メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、- (メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、- (メタ) アクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、N-- (N-ビニルベンジルアミノエチル) -- アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩酸塩等のシリル基含有重合性单量体；2-アジリジニルエチル (メタ) アクリレート等のアジリジニル基含有重合性单量体；(メタ) アクリロイルイソシアート、(メタ) アクリロイルイソシアートエチルのフェノール或いはメチルエチルケトオキシム付加物等のイソシアート基及び / またはブロック化イソシアート基含有重合性单量体；2-イソプロペニル - 2-オキサゾリン、2-ビニル - 2-オキサゾリン等のオキサゾリン基含有重合性单量体；(メタ) アクリルアミド、N-モノアルキル (メタ) アクリルアミド、N,N-ジアルキル (メタ) アクリルアミド等のアミド基含有重合性单量体；ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート等のシクロペンテニル基含有重合性单量体；アリル (メタ) アクリレート等のアリル基含有重合性单量体；アクリロイン、ジアセトン (メタ) アクリルアミド等のカルボニル基含有重合性单量体；アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート等のアセトアセチル基含有重合性单量体等が挙げられる。エチレン性不飽和单量体 (a-3) としては上述した单量体の 1 種または 2 種以上の混合物として使用することができる。

## 【0070】

上記のカルボキシル基以外の反応性官能基を有するエチレン性不飽和单量体 (a-3) の中でも、後述する重合体 [B] 中の反応性官能基との反応性に優れ、被膜の耐久性および耐水性がより向上する点から、特にグリシジル基含有重合性单量体、水酸基含有重合性单量体、メチロールアミド基含有重合性单量体、シリル基含有重合性单量体、アセトアセチル基含有重合性单量体を使用することが好ましく、その中でも、シリル基含有重合性单量体を使用すると、エマルジョン被膜の耐水性等の諸物性が著しく向上するため、より好ましい。

## 【0071】

また、その他のエチレン性不飽和单量体として、重合時の安定性、エマルジョンの貯蔵安定性を向上させることを目的として、得られるエマルジョン被膜の耐水性を低下しない範囲で、スルホン酸基および / またはサルフェート基 (および / またはその塩)、リン酸基および / またはリン酸エステル基 (および / またはその塩) を含有するエチレン性不飽和单量体を併用することができる。そのようなその他のエチレン性不飽和单量体としては

10

20

30

40

50

、例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のビニルスルホン酸類またはその塩、アリルスルホン酸、2-メチルアリルスルホン酸等のアリル基含有スルホン酸類またはその塩、(メタ)アクリル酸2-スルホエチル、(メタ)アクリル酸2-スルホプロピル等の(メタ)アクリレート基含有スルホン酸類またはその塩、(メタ)アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸等の(メタ)アクリルアミド基含有スルホン酸類またはその塩、リン酸基を有する「アデカリアソープPP-70、PPE-710」(旭電化工業(株)製)等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

## 【0072】

更に、本発明においては、必要に応じてその他のエチレン性不飽和单量体として、重合体[A]を架橋せしめて分子量を高くすることを目的に、ゲル分率が95重量%越えない範囲で、エチレン性不飽和基を2つ以上持つ多官能性エチレン性不飽和单量体を併用することも可能である。このような多官能性エチレン性不飽和单量体としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、アリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

## 【0073】

その他のエチレン性不飽和单量体としては上述した单量体の1種または2種以上の混合物として使用することができる。

## 【0074】

また、本発明において、カルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体(a-1)と、その他のエチレン性不飽和单量体との使用割合は、前記の如く重合体[A]のガラス転移温度が-50~-15、酸価が10~300となるような割合でカルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体(a-1)を使用する必要があり、且つ、後述する单量体成分(b)及びその生成重合体成分との相溶性を考慮して、その種類と量を選択することが好ましい。

## 【0075】

カルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体(a-1)と、その他のエチレン性不飽和单量体との使用割合は、重量基準で、カルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体(a-1)/その他のエチレン性不飽和单量体=1/99~40/60が好ましく、より好ましくは前者/後者=2/98~20/80である。カルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体(a-1)とその他のエチレン性不飽和单量体をかかる範囲で用いることにより、重合体[A]のガラス転移温度(実測Tg)を所望の範囲に調整することができ、且つ、エチレン性不飽和单量体成分(b)重合時の安定性が向上し、得られる被膜の耐水性が向上するため、好ましい。

## 【0076】

また、その他のエチレン性不飽和单量体として、カルボキシル基以外の反応性官能基を有するエチレン性不飽和单量体(a-3)を使用する場合において、該单量体(a-3)が、カルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体(a-1)中のカルボキシル基と反応性を有する場合には、单量体成分(b)重合時の安定性と貯蔵安定性の点から、その使用量はカルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体(a-1)1モルに対して、該单量体(a-3)が0.01~0.5モルの範囲であることが好ましい。カルボキシル基以外の反応性官能基を有するエチレン性不飽和单量体(a-3)をかかる範囲で用いれば、重合体[A]のゲル分率を95重量%以下に調製し易くなる。

## 【0077】

また、その他のエチレン性不飽和单量体として、カルボキシル基以外の反応性官能基を有するエチレン性不飽和单量体(a-3)が、カルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体(a-1)中のカルボキシル基と反応性を有しない場合には、カルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体(a-1)1モルに対して、該单量体(a-3)が0.01~2.0

10

20

30

40

50

モルの範囲で使用することが好ましい。カルボキシル基以外の反応性官能基を有するエチレン性不飽和単量体( a - 3 )をかかる範囲で用いれば、エチレン性不飽和単量体成分( b )重合時の安定性が良好となるため、好ましい。

【 0 0 7 8 】

本発明では、重合体[ A ]を水性媒体中で製造する際には、乳化剤やその他の分散安定剤を使用して重合することができ、その際の乳化剤およびその他の分散安定剤は、得られる被膜の耐水性等を低下させない範囲で必要に応じて使用することが好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明で使用する乳化剤としては、陰イオン性乳化剤、非イオン性乳化剤の公知のものが使用できるが、陽イオン性乳化剤はカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体( a - 1 )を含む単量体成分( a )の重合には好ましくない。

【 0 0 8 0 】

本発明で使用する陰イオン性乳化剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル及びその塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩等が挙げられ、非イオン性乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジフェニルエーテル、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロック共重合体等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【 0 0 8 1 】

更に、一般的に「反応性乳化剤」と称される重合性不飽和基を分子内に有する乳化剤を使用することもできる。本発明で使用できる反応性乳化剤としては、例えば、スルホン酸基及びその塩を有する「ラテムルS - 180」(花王(株)製)、「エレミノールJS - 2、RS - 30」(三洋化成工業(株)製)等;硫酸基及びその塩を有する「アクアロンHS - 10、HS - 20、KH - 05、KH - 10」(第一工業製薬(株)製)、「アデカリアソープSE - 10、SE - 20、SR - 10N、SR - 20N」(旭電化工業(株)製)等;リン酸基を有する「ニューフロンティアA - 229E」(第一工業製薬(株)製)等;非イオン性親水基を有する「アクアロンRN - 10、RN - 20、RN - 30、RN - 50、ER - 10、ER - 20、ER - 30、ER - 40」(第一工業製薬(株)製)等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物が使用できる。

【 0 0 8 2 】

また、本発明で使用することのできる乳化剤以外のその他の分散安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、纖維素エーテル、澱粉、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アルキッド樹脂、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリルアミド、水性アクリル樹脂、水性ポリエステル樹脂、水性ポリアミド樹脂、水性ポリウレタン樹脂等の合成或いは天然の水溶性高分子物質が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【 0 0 8 3 】

上記乳化剤及び分散安定剤は、重合時の安定性及び貯蔵安定性を向上させる目的で使用するが、エマルジョン被膜の耐水性等の面からその使用量を極力少なくすることが好ましく、その使用量は重合体[ A ]の固形分に対して、2重量%以下とすることが好ましい。

【 0 0 8 4 】

本発明において、重合体[ A ]を重合する際の水性媒体としては、特に限定されるものではないが、水のみを使用してもよいし、或いは、水と水溶性溶剤の混合溶液を使用してもよい。ここで用いる水溶性溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール類、N - メチルピロリドン等の極性溶剤が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物が使用できる。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50

水と上記水溶性溶剤の混合物を使用する場合の上記水溶性溶剤の使用量は、重合時の安定性の点から任意に選択することができるが、得られる重合体水性分散液の引火の危険性、及び安全衛生の面から水溶性溶剤の使用量は極力少なくすることが好ましい。これらの理由から、水単独で使用することが特に好ましい。

#### 【0086】

本発明のアクリル系重合体水性分散液の製造方法において、単量体成分を重合する際の水性媒体としては、特に限定されるものではないが、水のみを使用してもよいし、或いは、水と水溶性溶剤の混合溶液を使用してもよい。ここで用いる水溶性溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール類、N-メチルピロリドン等の極性溶剤が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物が使用できる。

#### 【0087】

水と上記水溶性溶剤の混合物を使用する場合の上記水溶性溶剤の使用量は、重合時の安定性の点から任意に選択することができるが、得られるアクリル系重合体水性分散液の引火の危険性、及び安全衛生の面から水溶性溶剤の使用量は極力少なくすることが好ましい。これらの理由から、水単独で使用することが特に好ましい。

#### 【0088】

本発明では、前述の如く、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体成分(a-1)を必須成分とする単量体成分(a)を、水性媒体が存在する反応容器に一括して仕込んで重合すると、本発明が目的とする被膜性能を発現し得るアクリル系重合体水性分散液が容易に得られるため好ましいが、一方、アクリル系重合体の乳化重合による製造では、単量体成分が重合する際の発熱量が大きいため、特に、単量体成分を一括して仕込むと重合発熱の制御が難しくなる。特に、重合発熱の制御を行わずに単量体成分を一括して仕込み乳化重合を行う場合は、重合系内の温度が重合媒体である水の沸点を大幅に越えて高温になる場合があり、通常のアクリル系重合体を乳化重合で製造する際に使用されているコンデンサー付属反応容器の場合は、反応容器から内容物が吹き出す危険性や、反応容器内が沸騰することにより凝集物が多量に発生するという欠点があるため、反応容器として密閉型圧力反応容器を使用すると、前記の危険性が回避できるため好ましい。

ここで、密閉型圧力反応容器とは、オートクレーブのような耐圧性の密閉型反応容器を指し、攪拌機、加減圧装置、不活性ガス導入口が付属していることが好ましい。

#### 【0089】

本発明のアクリル系重合体水性分散液の製造方法で、密閉型圧力反応容器を使用して単量体成分を重合する際、密閉型圧力反応容器内の圧力を水性媒体と前記重合性単量体成分の混合物の蒸気圧を越える状態に保って反応すると、反応容器内が沸騰することにより凝集物が多量に発生するという欠点が回避できるため好ましい。この場合、不活性ガスを密閉型圧力反応容器に加圧充填してもよい。

#### 【0090】

また、反応系内の圧力は、反応開始時の密閉型圧力反応容器内の圧力を常圧以上に制御されていれば、特に限定されないが、反応容器内の圧力を反応容器内液(水性媒体と単量体成分の混合物)の蒸気圧以上の圧力になるように維持することが、反応容器内液の沸騰を抑制でき、その結果、凝集物の発生を防止できることから好ましい。また、その加圧の度合は、水性媒体と単量体成分の混合物の組成や濃度によるが、一般に0~10MPaの範囲が好ましく、更に0.1~1.5MPaが好ましい。なお、圧力とは、絶対圧力を意味するのではなく、常圧を0MPaにした差圧をいう。

#### 【0091】

本発明のアクリル系重合体水性分散液の製造方法では、密閉型圧力反応容器内で単量体成分の重合を行うため、重合時の容器内温度は特に制限を受けず、例えば、媒体である水の沸点を越える条件下でも安全に乳化重合することが可能である。通常のアクリル系重合体を乳化重合で製造する際に使用されているコンデンサー付属反応容器の場合は、前述の如く反応容器内が沸騰すると、反応容器から内容物が吹き出す危険性や、反応容器内が沸

10

20

30

40

50

騰することにより凝集物が多量に発生するという欠点があるが、密閉型圧力反応容器を使用すると、必要に応じて、内容物が沸騰しないように制御することも可能なためこれらの問題点が回避できる。特に、高温（水性媒体と单量体成分の混合物の沸点以上の温度）で重合する場合には、反応容器内を不活性ガスで加圧すると、反応容器内の沸騰を抑制でき、その結果、凝集物の発生を軽減できる点から好ましい。

また、密閉型圧力反応容器内の液中の溶存酸素濃度は、酸素濃度3 ppm以下とした条件下で重合すると、酸素によるラジカル重合の阻害を回避でき、重合が円滑に進行してアクリル系重合体水性分散液を効率良く生産できるため好ましい。密閉型反応容器内の液中の溶存酸素濃度を低下させる方法としては、水性媒体（必要に応じて乳化剤）と单量体成分、重合開始剤を各々別の容器で溶存酸素を低下させた後、これらを混合する方法や、水性媒体、单量体成分、重合開始剤を密閉型圧力反応容器に仕込んだ後、溶存酸素を低下させる方法が挙げられ、使用する装置に応じ適宜、方法を選択することができるが、何れの方法においても、重合開始時の密閉型圧力反応容器内の液中の溶存酸素濃度を3 ppm以下とすることが好ましい。具体的に、液中（水性媒体、或いは場合によっては重合体粒子[A]や乳化剤を含んだ水性媒体、及び单量体成分、及び重合開始剤の溶液等の混合物）の溶存酸素濃度を低下させる方法としては、具体的には、(1)容器内を攪拌下、容器の一方の口から不活性ガスを連続的に吹き込み、またはバブリングし、もう一方の口から不活性ガスと酸素を吹き出しながら溶存酸素濃度を低下させる方法、(2)容器内を攪拌下、一旦容器内の液体を沸騰させた後、不活性ガス雰囲気下で冷却することにより溶存酸素濃度を低下させる方法、(3)容器内を攪拌下、容器内に不活性ガスを加圧充填した後、容器内の圧力を下げることで容器内の酸素の分圧を低くして溶存酸素濃度を低下させる方法等が挙げられる。これらの内、容器内の液中の溶存酸素を低下させるには、(3)不活性ガスを加圧充填した後、容器内の圧力を下げる操作を繰り返す方法が効率良く容器内の液中の溶存酸素を低下できるため好ましい。不活性ガスを加圧充填した後、容器内の圧力を下げる工程は、2～10回繰り返すことが好ましく、この工程の繰り返し回数が多いほど溶存酸素濃度が低くなるが、10回を越えると溶存酸素濃度が低下し難くなるため、溶存酸素除去効率は悪くなる。

#### 【0092】

不活性ガスを密閉型圧力反応容器に加圧充填する場合、例えば、溶存酸素濃度を3 ppm以下にするのに要する上記の加圧充填操作の繰り返し回数が少なくて済むことから0.1～2.0 MPa、好ましくは0.2～1.5 MPaの圧力で不活性ガスを充填することが好ましい。また、反応容器内の圧力を下げる場合、例えば、その減圧度は、溶存酸素濃度を3 ppm以下にするのに要する容器内の圧力を下げる操作の繰り返し回数が少なくて済むことから、-0.04～-0.09 MPaまで減圧することが好ましい。さらに、单量体成分の重合時の反応容器内の圧力は、密閉型圧力反応容器内の圧力が水性媒体と前記重合性单量体成分の混合物の蒸気圧を越える状態であれば特に限定されず、後述する重合時の反応温度に応じて、常圧で、或いは不活性ガスで加圧して重合を実施することができる。ここでいう圧力とは、前述と同様に絶対圧力を意味するのではなく、常圧を0 MPaにした差圧をいう。また、不活性ガスとしては、窒素ガスやヘリウム、アルゴン等の希ガスを挙げることができ、これらを1種以上混合して使用してもよい。不活性ガスの種類としては、特に窒素ガスが、経済性、汎用性の点から好ましい。不活性ガスの純度は、通常、95容量%以上、好ましくは98容量%以上である。

#### 【0093】

本発明では、重合時の重合温度には制限を受けないが、特に、得られる重合体[A]の分子量を高め、得られる被膜の低温での屈曲性を高めたい場合には、低温から重合を開始することが好ましい。具体的には、重合が円滑に進行し易いことから10以上、高分子量重合体が得られ易いことから50以下の温度から重合を開始することが好ましい。なお、反応時の発熱が少なかつたり、重合が円滑に進行しない場合は、上記の温度範囲よりも高い範囲で反応を開始させてもよい。

#### 【0094】

10

20

30

40

50

本発明で重合体 [ A ] を重合する際に用いる重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が用いられる。ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩類、有機過酸化物類、過酸化水素等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

単量体成分の重合では、これら過酸化物のみを用いてラジカル重合するか、或いは上記過酸化物に還元剤を併用したレドックス系重合開始剤によっても、得ることができる。

【 0 0 9 6 】

また、さらに重合開始剤として、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ系開始剤を使用することもできる。前記重合開始剤の中でも、特に、過硫酸塩類及び/または有機過酸化物類と還元剤とを併用したレドックス系重合開始剤が、低い温度でも重合を円滑に進行させることができ、前述の如く高分子量のアクリル系重合体水性分散液を得たい場合には、10~50の範囲内の温度から重合を開始することができるため好ましい。

【 0 0 9 7 】

過硫酸塩類として、具体的には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられ、有機過酸化物類として、具体的には、例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類等が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

また、上記のレドックス重合開始剤系に使用する還元剤としては、例えば、アスコルビン酸及びその塩、エリソルビン酸及びその塩、酒石酸及びその塩、クエン酸及びその塩、ホルムアルデヒドスルホキシラートの金属塩、チオ硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、塩化第二鉄等が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

これらの重合開始剤の使用量は、重合が円滑に進行する量を使用すれば良いが、得られるアクリル系重合体水性分散液の被膜等に耐水性が求められる場合には、その使用量を極力少なくすることが好ましく、その使用量は単量体成分の重量に対して、0.3重量%以下(還元剤を併用するレドックス系重合開始剤の場合は酸化剤と還元剤の合計量)とすることが好ましい。

【 0 1 0 0 】

本発明において、アクリル系重合体水性分散液の分子量を調整する必要がある場合は、単量体成分を重合する際に分子量調整剤として連鎖移動能を有する化合物、例えば、ラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリセリン等のメルカプタン類、または-メチルスチレン・ダイマー等を添加してもよい。

【 0 1 0 1 】

また、本発明においては、重合体 [ A ] に対するエチレン性不飽和単量体成分 (b) の使用割合は、得られる被膜の低温特性や常温での硬度のバランスから、重量基準で、重合体 [ A ] の固形分重量 / 単量体成分 (b) = 7 / 3 ~ 4 / 6 とすることが好ましく、より好ましくは 6 / 4 ~ 4 / 6 である。かかる範囲の使用割合であれば、より優れた常温での硬度を得ることができる。

【 0 1 0 2 】

本発明においては、重合体 [ A ] のカルボキシル基は、中和せずにそのままエチレン性不飽和単量体成分 (b) の重合に用いてもよいが、重合時の安定性の面からカルボキシル基の一部を塩基性物質で中和して使用する方法が好ましい。その際のカルボキシル基の中和度は、特に限定されないが、重合時の安定性の点から、塩基性物質の使用量を重合体 [

10

20

20

30

40

50

A] 中の全カルボキシル基に対して 10 モル% 以上とすることが好ましい。

【0103】

上記の中和剤として使用する塩基性物質としては、通常のものが使用でき、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；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、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の水溶性有機アミン類等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の混合物を使用することができる。特に、得られる被膜の耐水性をより向上させたい場合は、常温或いは加熱により飛散するアンモニアを使用することが好ましい。

10

【0104】

上述のようにして得られる重合体 [A] は、本発明の重合体水性分散液の重合体粒子 [X] の粒子最外殻部に存在する A 層を形成する。

【0105】

本発明のアクリル系重合体水性分散液の製造方法では、以上のようにして得られた重合体 [A] の存在下、重合体のガラス転移温度（実測 Tg）が 30 ~ 150 となるエチレン性不飽和单量体成分 (b) を一括して仕込んで重合する。

【0106】

本発明で使用するエチレン性不飽和单量体成分 (b) としては、重合体の実測 Tg が 30 ~ 150 となるエチレン性不飽和单量体であれば特に制限されず、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-ペニタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有ビニル单量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチラート、バーサチック酸ビニル等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、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和カルボン酸のニトリル類；スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、-ハロスチレン、ビニルナフタリン、ジビニルスチレン等の芳香族環を有するビニル化合物；イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、エチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の混合物を使用することができる。これらのなかでも特に重合が容易であり、重合体のガラス転移温度の調整が容易である点から(メタ)アクリル酸エステル類が好ましい。

20

30

40

【0107】

更に具体的に、所望のガラス転移温度 (30 ~ 150) の重合体 [B] を得るために、单量体の単独重合時に得られる重合体のガラス転移温度が、30 以上のエチレン性不飽和单量体を使用することが必須であり、例えば、メチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペニタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペニタニルアクリレート、イソボルニルアクリレート等のアクリル酸エステル類、スチレン、-メチルスチレン等が挙げられ、これらの

50

1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0108】

また、上記の単量体の単独重合時に得られる重合体のガラス転移温度が30℃以上の前記単量体と、アルキル基の炭素原子数が1～3のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル類、または炭素原子数が4～12の長鎖アルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステル類を併用して、重合体[B]のガラス転移温度を30℃～150℃に調整することもできる。

また、本発明においては、エチレン性不飽和単量体成分(b)中に、上述した単量体と共に、重合体[A]中の反応性官能基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体(b-1)を併用して重合することにより、得られる重合体[B]が、A層を構成する重合体[A]と結合し、耐水性等の諸物性が向上するため、好ましい。

【0109】

上述のような重合体[A]中の反応性官能基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体(b-1)としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有重合性単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有重合性単量体；アミノエチル(メタ)アクリレート、N-モノアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、N,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有重合性単量体；N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のメチロールアミド基及びそのアルコキシ化物含有重合性単量体；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( - - メトキシエトキシ)シラン、 - (メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - (メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - (メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - (メタ)アクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、N - - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩酸塩等のシリル基含有重合性単量体；2-アジリジニルエチル(メタ)アクリレート等のアジリジニル基含有重合性単量体；(メタ)アクリロイルイソシアナート、(メタ)アクリロイルイソシアナートエチルのフェノール或いはメチルエチルケトオキシム付加物等のイソシアナート基及び/またはブロック化イソシアナート基含有重合性単量体；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン基含有重合性単量体；(メタ)アクリルアミド、N-モノアルキル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有重合性単量体；ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等のシクロペンテニル基含有重合性単量体；アリルメタクリレート等のアリル基含有重合性単量体；アクロレイン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等のカルボニル基含有重合性単量体；アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート等のアセトアセチル基含有重合性単量体等が挙げられ、これら単量体の1種または2種以上の混合物として使用することができる。

【0110】

これらの中でも特に、重合体[A]中の反応性官能基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体(b-1)として、カルボキシル基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体を使用すると、得られる重合体[B]が重合体[A]に親水性を付与しているカルボキシル基と反応して架橋構造を形成することにより、被膜の耐水性が著しく向上するため、好ましい。

【0111】

本発明において、上記単量体(b-1)として使用可能なカルボキシル基と反応性を有する基を含有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有重合性単量体；N-メチロール

10

20

30

40

50

(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブロキシメチル(メタ)アクリルアミド等のメチロールアミド基及びそのアルコキシ化物含有重合性单量体；2-アジリジニルエチル(メタ)アクリレート等のアジリジニル基含有重合性单量体；(メタ)アクリロイルイソシアナート、(メタ)アクリロイルイソシアナートエチルのフェノール或いはメチルエチルケトオキシム付加物等のイソシアナート基及び/またはブロック化イソシアナート基含有重合性单量体；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン基含有重合性单量体等を挙げることができ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。これらの中でも重合体[A]中のカルボキシル基との反応性に優れ、耐水性等の諸物性を著しく向上させる点から、特にグリシジル基含有重合性单量体、メチロールアミド基およびそのアルコキシ化物含有重合性单量体を使用することが好ましい。

## 【0112】

更に、必要に応じてその他のエチレン性不飽和单量体として、重合体[B]を架橋せしめて分子量を高くすることを目的に、エチレン性不飽和基を2つ以上持つ多官能性エチレン性不飽和单量体を併用することも可能であり、この多官能性エチレン性不飽和单量体としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、アリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

## 【0113】

本発明のアクリル系重合体水性分散液の製造方法において、重合体[A]の存在下に、水性媒体中でエチレン性不飽和单量体成分(b)を重合する方法は、通常の乳化重合法で行うことができるが、その際に新たに乳化剤を追加することなく重合する方法が、所望とする形態の重合体粒子[X](即ち、重合体[A]が粒子の最外殻部に存在する粒子形態)が容易に得られるため好ましい。

## 【0114】

即ち、エチレン性不飽和单量体成分(b)の乳化重合を、乳化剤を新たに追加することなく実施する場合、エチレン性不飽和单量体成分(b)によって得られる重合体[B]が、重合体[A]中に取り込まれ易くなり、1つの粒子中に重合体[A]と重合体[B]を含有する粒子構造となり易く、且つ、粒子の最外殻部に重合体[A]が存在し易くなるため好ましい。

## 【0115】

本発明では、エチレン性不飽和单量体成分(b)を一括で仕込んで重合する方法としては、特に制限されるものではないが、前述の重合体[A]の製造方法と同様の理由から、反応容器として密閉型圧力反応容器を使用し、反応開始時の密閉型圧力反応容器内の圧力を常圧以上、更に好ましくは反応容器内の圧力を反応容器内液(水性媒体と单量体成分の混合物)の蒸気圧以上の圧力になるように維持し、密閉型圧力反応容器内の液中の溶存酸素濃度を酸素濃度3ppm以下とした条件下で重合することが好ましい。

## 【0116】

本発明では、重合体[B]重合時の重合温度には制限を受けないが、特に、得られる重合体[B]の分子量を高め、得られる被膜の低温での屈曲性を高めたい場合には、低温から重合を開始することが好ましい。具体的には、重合が円滑に進行し易いことから10以上、高分子量重合体が得られ易いことから50以下の温度から重合を開始することが好ましい。なお、反応時の発熱が少なかつたり、重合が円滑に進行しない場合は、上記の温度範囲よりも高い範囲で反応を開始させてもよい。

## 【0117】

本発明におけるエチレン性不飽和单量体成分(b)の重合の際に用いる重合開始剤としては、前述の重合体[A]の製造方法で詳述したものを用いることができる。

## 【0118】

また、エチレン性不飽和単量体成分( b )の重合により得られる重合体[ B ]の分子量を調整する必要がある場合は、前述の重合体[ A ]の製造方法で詳述したものを用いることができる。

## 【0119】

以上のようにして得られる重合体[ B ]は、本発明のアクリル系重合体水性分散液の重合体粒子[ X ]における B 層を形成する。

## 【0120】

本発明において、B 層を構成する重合体[ B ]の分子量は特に限定されるものではないが、通常、重量平均分子量 100,000 以上であることが好ましく、かかる範囲の重量平均分子量であれば、得られる被膜において、より優れた常温での硬度や耐水性等の諸物性をもたらすことができる。

10

## 【0121】

また、必要に応じて、本発明の目的である、被膜の低温特性と常温での硬度の発現を阻害しない範囲で重合体[ A ]の存在する水性媒体中で、重合体の実測 Tg が 30 ~ 150

となるエチレン性不飽和単量体成分( b )を一括して仕込んで重合して重合体[ B ]を得、更にその存在下で他のエチレン性不飽和単量体成分を重合する、或いは他のエチレン性不飽和単量体成分を多段で繰り返し重合することもできる。

## 【0122】

前記アクリル系重合体水性分散液を含むアクリル系重合体水性分散液の固形分濃度は、特に制限されるものではないが、製造時の作業性や輸送コストという点、及びアクリル系重合体水性分散液を乾燥して使用する際の乾燥性に優れるという点から、固形分濃度が 40 ~ 70 重量 % であることが好ましい。

20

## 【0123】

前記アクリル系重合体水性分散液には、必要に応じて水溶性、或いは水分散性の架橋剤を添加して使用することができる。この場合、架橋剤としては、例えば、多官能性メラミン化合物、多官能性ポリアミン化合物、多官能性ポリエチレンイミン化合物、多官能性( ブロック )イソシアネート化合物、金属塩化合物等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の混合物として使用することができる他に、水溶性または水分散性の熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等を混和して使用することもできる。

30

## 【0124】

また、必要に応じて、充填剤、顔料、pH 調整剤、皮膜形成助剤、レベリング剤、増粘剤、撥水剤、消泡剤等の種々のものを適宜添加して使用することができる。

## 【0125】

前記アクリル系重合体水性分散液は、被覆剤や接着剤として使用した場合に、常温での硬度に優れ、且つ感温性が小さく、重合体のガラス転移温度より低い温度において柔軟性を有する被膜を形成するため、その用途は多岐に渡るが、塗料、プライマー処理剤、接着剤、フィルムコーティング剤、繊維加工用樹脂( 織編物や不織布用バインダー・被覆剤、植毛加工用バインダー等 )、紙加工( 含浸、塗工 )用樹脂、ガラス繊維加工用樹脂( ガラス繊維集束剤、ガラスペーパー用バインダー、ガラス繊維被覆剤等 )、モルタル改質用樹脂等として利用できる。特に、塗料、インキ、ニス、フィルムコーティング、接着、繊維加工用樹脂、紙加工用樹脂等の応用分野で利用される用途において、記述の通り極めて優れた効果を発現する。

40

## 【実施例】

## 【0126】

以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。以下において、特に断らない限り、「 % 」は重量 %、「 部 」は重量部をそれぞれ示すものとする。

## 【0127】

50

本発明で用いた評価方法について以下に述べる。

[酸価の測定方法]

酸価は、重合体に含まれるカルボキシル基の量を表す数値で、重合体1g中に含まれる遊離カルボキシル基を中和するために要する水酸化カリウムのmg数である。ガラス板上に3mlアクリレートで試料を塗工し、常温で1時間乾燥して半乾きの被膜を作成後、得られた被膜をガラス板から剥がし、この被膜1gを精秤してテトラヒドロフラン(THF)100gに溶解したものを測定試料とした。測定方法は、水酸化カリウム水溶液による中和滴定法を行った。

尚、THFに不溶の試料については、本方法での測定が不可能であるので、重合体製造時に使用したカルボキシル基含有単量体の仕込量から求めた計算値を重合体の酸価として算出した。

【0128】

[重量平均分子量の測定方法]

重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC法)により測定した。測定装置として東洋曹達(株)製高速液体クロマトグラフHLC-8120GPC型を用い、カラムは東洋曹達(株)製パックドカラムTSKガードカラムとTSKgel GMH-HRカラムを使用した。標準試料として昭和電工(株)製及び東洋曹達(株)製の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。溶離液、及び試料溶解液としてTHFを用い、RI検出器を用いて重量平均分子量を測定した。測定試料の調整は、重合体[A]が含まれる重合体水性分散液を固形分として80mg秤取し、これにTHF20mlを加え、12時間攪拌して溶解させ、その後1μmのメンプランフィルターで濾過したものを測定試料とした。

【0129】

[ゲル分率の測定方法]

ゲル分率はアセトン不溶解分率として測定した。ガラス板上に乾燥後の膜厚が0.5mmとなるように試料を塗工し、40で8時間乾燥した後、ガラス板から剥離し、更に140で5分間乾燥したものを50mm角に切り取り、試料とした。次に、予め試料のアセトン浸漬前の重量(G1)を測定しておき、アセトン溶液中に常温で24時間浸漬した後の試料のアセトン不溶解分を300メッシュ金網で濾過することにより分離し、110で1時間乾燥した後の残さの重量(G2)を測定し、以下の式に従ってゲル分率を求めた。

【0130】

$$\text{ゲル分率(重量\%)} = G2 / G1 \times 100$$

[粒子径の測定方法]

粒子径は動的光散乱法により測定したものであり、日機装(株)製マイクロトラックUPA型粒度分布測定装置にて測定した体積基準での粒子径(50%メジアン径)の値を求めた。

【0131】

[ガラス転移温度の測定方法]

アクリル系重合体水性分散液を乾燥後の膜厚が0.5mmとなるようにガラス板に塗工し、40で8時間乾燥した後、ガラス板から剥離し、更に140で5分間乾燥したものを試料とし、直径5mm、深さ2mmのアルミニウム製円筒型セルに試料約10mgを秤取し、TAインスツルメント社製のDSC-2920モジュレイテッド型示差走査型熱量計を用い、予め転移温度より約100低い温度で装置が安定するまで保持した後、加熱速度毎分20で転移温度終了時よりも約50高い温度まで加熱し、DSC曲線を描かせて測定した。ガラス転移開始温度、ガラス転移終了温度は、日本工業規格JIS「プラスチックの転移温度測定方法」K7121に記載の方法に準じて決定した。

【0132】

[測定温度-30での引張試験での伸び率の測定方法]

アクリル系重合体水性分散液の膜厚が0.5mmとなるようにガラス板に塗工し、40

10

20

30

40

50

で8時間乾燥した後、ガラス板から剥離し、更に140で5分間乾燥したものを2号ダンベルで打ち抜き試料とした。この試料を用いて、オリエンテック社製テンションRTM-100型引張試験機にて、-30の雰囲気下で、クロスヘッドスピード200mm/分で引張試験を実施した時の最大伸度を測定して決定した。

【0133】

[測定温度25での引張試験でのヤング率の測定方法]

アクリル系重合体水性分散液を乾燥後の膜厚が0.5mmとなるようにガラス板に塗工し、40で8時間乾燥した後、ガラス板から剥離し、更に140で5分間乾燥したものを2号ダンベルで打ち抜き試料とした。この試料を用いて、オリエンテック社製テンションRTM-100型引張試験機にて、25の雰囲気下で、クロスヘッドスピード200mm/分で引張試験を実施した時のチャートの原点と、伸び率が2.5%時の応力から概算したヤング率を測定して決定した。

【0134】

[測定温度-30での屈曲性の測定方法]

重合体水性分散液を乾燥後の膜厚が0.5mmとなるようにガラス板に塗工し、40で8時間乾燥した後、ガラス板から剥離し、更に140で5分間乾燥したものを20mm×100mmに切り出したものを試料とし、-30の雰囲気下で、一端を固定して90度折り曲げ、試料の外観変化を観察して評価を行った。評価結果は、破断もしくは亀裂が生じた場合を×、応力白化や皺等の欠点が発生した場合を、これらの欠点が発生しない場合を○の記号で表した。

【0135】

[測定温度25でのショアード硬度の測定方法]

重合体水性分散液を乾燥後の膜厚が1.0mmとなるようにガラス板に塗工し、40で8時間乾燥した後、ガラス板から剥離し、更に140で5分間乾燥したものを50mm×100mmに切り出して6枚重ね合わせたものを試料とし、25の雰囲気下で、高分子計器(株)製タイプDデュロメーター(ASTM D2240)にてショアード硬度を測定した。

【0136】

実施例1

(1)重合体[A](水性分散液)の製造

攪拌機、加圧が可能な窒素導入管、減圧管(減圧ポンプ)、原料仕込口、温度計を備えた内容積が2Lの密閉型圧力反応容器(容器内の材質:グラスライニング製)に、25の脱イオン水320部を仕込み、攪拌下、窒素導入管から窒素ガスを反応容器に導入し、1分間かけて反応容器内圧力が0.3MPaになるように加圧した。その後、減圧管から減圧ポンプを使用して、5分間かけて反応容器内圧力が-0.08MPaになるように減圧した。この操作を3回繰り返した後、反応容器内の脱イオン水の溶存酸素濃度を測定したところ、0.5ppmであった。反応容器内を攪拌下、アクアロンKH-10[第一工業製薬(株)製:有効成分100%]1部、ブチルアクリレート168部、メチルメタクリレート20部、メタクリル酸12部を仕込んだ。引き続き、重亜硫酸ナトリウムの2.4%水溶液8.2部を仕込み、窒素導入管から窒素ガスを反応容器に導入し、1分間かけて反応容器内圧が0.3MPaになるように加圧した。その後、減圧管から減圧ポンプを使用して、5分間かけて反応容器内圧力が-0.08MPaになるように減圧し、この操作を3回繰り返し、その後、反応容器圧力を0.05MPaに加圧した。この間に反応容器内温度を30に調整した。

【0137】

次に、内容積が0.2Lの別の密閉型圧力容器に、過硫酸アンモニウムの4.8%水溶液8.4部を仕込み、10秒間かけて容器内圧力が0.3MPaになるように加圧した。その後、減圧管から減圧ポンプを使用して、20秒間かけて容器内圧力が-0.08MPaになるように減圧し、この操作を3回繰り返し、その後、容器内圧力を0.15MPaに加圧した。

10

20

30

40

50

## 【0138】

密閉型圧力反応容器内の温度が30であることを確認後、原料仕込口に過硫酸アンモニウムが入った圧力容器を設置し、過硫酸アンモニウム水溶液を密閉型圧力反応容器内に圧入した。過硫酸アンモニウム水溶液の圧入直後から、反応容器内温度の上昇が始まり、乳化重合が開始したことを確認した。乳化重合開始から20分後に反応容器内温度の上昇が93で停止した。この間、反応容器の温度調整操作は行わなかった。その後、反応容器内温度を85に調整して60分間保持し、前述の方法により酸価、重量平均分子量、ゲル分率、粒子径を測定するために試料を採取した。採取した試料から、この重合体水性分散液に含まれる重合体の酸価、重量平均分子量、ゲル分率を測定すると、酸価39、ゲル分率38%、重量平均分子量は重合体がGPCの溶離液および試料溶解液として使用するTHFに完全に溶解せず、ゲル分が多いため全体としての分子量が測定できなかった。その後、反応容器内温度を85に保ちながら、内容積が0.2Lの別の密閉型圧力容器にアンモニア水(有効成分5%)10部を仕込み、容器内圧力を0.40MPaに加圧したものを反応容器に圧入し、重合体中のカルボキシル基を中和した。その後、反応容器内温度を85で30分間保持した後、内容物を冷却し、反応容器内圧力を常圧に戻した後、200メッシュ金網で濾過し、本発明の重合体[A]を得た。ここで得られた重合体[A]は、固体分濃度37.5%、粘度50mPa·s、平均粒子径180nmであった。

## 【0139】

## (2)重合体[B]の製造(重合体粒子[X]の製造)

攪拌機、加圧が可能な窒素導入管、減圧管(減圧ポンプ)、原料仕込口、温度計を備えた内容積が2Lの密閉型圧力反応容器(容器内の材質:グラスライニング製)に、25の前記重合体[A]の水性分散液548部を仕込み、攪拌下、窒素導入管から窒素ガスを反応容器に導入し、1分間かけて反応容器内圧力が0.3MPaになるように加圧した。その後、減圧管から減圧ポンプを使用して、5分間かけて反応容器内圧力が-0.08MPaになるように減圧した。この操作を3回繰り返した後、反応容器内の重合体[A]水性分散液の溶存酸素濃度を測定したところ、0.5ppmであった。反応容器内を攪拌下、ブチルアクリレート60部、メチルメタクリレート132部、グリシジルメタクリレート8部を仕込んだ。引き続き、重亜硫酸ナトリウムの2.4%水溶液8.2部を仕込み、窒素導入管から窒素ガスを反応容器に導入し、1分間かけて反応容器内圧力が0.3MPaになるように加圧した。その後、減圧管から減圧ポンプを使用して、5分間かけて反応容器内圧力が-0.08MPaになるように減圧し、この操作を3回繰り返し、その後、反応容器内圧力を0.30MPaに加圧した。この間に反応容器内温度を40に調整した。

## 【0140】

次に、内容積が0.2Lの別の密閉型圧力容器に、過硫酸アンモニウムの4.8%水溶液8.4部を仕込み、10秒間かけて容器内圧力が0.3MPaになるように加圧した。その後、減圧管から減圧ポンプを使用して、20秒間かけて容器内圧力が-0.08MPaになるように減圧し、この操作を3回繰り返し、その後、容器内圧力を0.40MPaに加圧した。

## 【0141】

密閉型圧力反応容器内の温度が40であることを確認後、原料仕込口に過硫酸アンモニウムが入った圧力容器を設置し、過硫酸アンモニウム水溶液を密閉型圧力反応容器内に圧入した。過硫酸アンモニウム水溶液の圧入直後から35分後、反応容器内温度の上昇が始まり、乳化重合が開始したことを確認した。乳化重合開始から105分後に反応容器内温度の上昇が83で停止した。この間、反応容器の温度調整操作は行わなかった。その後、反応容器内温度を85に調整して120分間保持した。その後、内容物を冷却し、pHが7.5になるようにアンモニア水(有効成分5%)で調整した後、200メッシュ金網で濾過し、本発明のアクリル系重合体水性分散液を得た。ここで得られたアクリル系重合体水性分散液は、固体分濃度52.1%、粘度430mPa·s、平均粒子径230nmであった。

## 【0142】

この本発明のアクリル系重合体水性分散液を用いて得た被膜の評価結果を第1表に示したが、測定温度-30での引張試験での伸び率は320%であり、測定温度25での引張試験でのヤング率は70 MPaであり、また、ガラス転移温度(実測Tg)は-25と52であった。また、この重合体水性分散液から得られた被膜の低温特性として、-30での屈曲性は、破断や亀裂の発生が無く良好であり、被膜の25でのショアード硬度は87であった。

## 実施例2及び実施例3

単量体混合物として第1表に示したもの用い、重合開始時の温度を第1表に示す温度にした以外は、実施例1と全く同様にして本発明の重合体水性分散液を得た。この重合体水性分散液中に含まれる重合体[A]の酸価、重量平均分子量、ゲル分率、粒子径、および重合体水性分散液の粒子径、固体分濃度は第1表に記載した通りであった。また、この重合体水性分散液から得られた被膜の測定温度-30での引張試験での伸び率、および測定温度25での引張試験でのヤング率、ガラス転移温度(実測Tg)、-30での屈曲性、25での硬度は第1表に記載した通りであった。

## 【0143】

## 比較例1

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水280部、アクアロンKH-10[第一工業製薬(株)製:有効成分100%]0.5部を入れ、窒素を吹き込みながら85まで昇温した。攪拌下、過硫酸アンモニウム0.02部を添加し、続いてn-ブチルアクリレート168部、メチルメタクリレート20部、メタクリル酸12部からなる単量体混合物に、アクアロンKH-10[第一工業製薬(株)製:有効成分100%]1.5部と脱イオン水60部を加えて乳化させたモノマープレエマルジョン(前記モノマーと乳化剤と水でモノマーを乳化状態にしたものを云う)の一部(5部)を添加し、反応容器内温度を85に保ちながら60分間で重合させた。引き続き、反応容器内温度を85に保ちながら、残りのモノマープレエマルジョン(258部)と、過硫酸アンモニウムの1.0%水溶液20部を、各々別の滴下漏斗を使用して、反応容器内温度を85に保ちながら180分間かけて滴下して重合せしめた。滴下終了後、同温度にて120分間攪拌し、その後、反応容器内温度を85に保ちながら、アンモニア水(有効成分5%)20部を30分間かけて滴下した。

引き続き、反応容器内温度を85に保ちながら、n-ブチルアクリレート60部、メチルメタクリレート132部、グリシジルメタクリレート8部からなる単量体混合物と、過硫酸アンモニウムの1.0%水溶液20部を、各々別の滴下漏斗を使用して、反応容器内温度を85に保ちながら180分間かけて滴下して重合せしめた。滴下終了後、同温度にて120分間攪拌し、内容物を冷却した後、pHが7.5になるようにアンモニア水(有効成分5%)で調整し、200メッシュ金網で濾過して、本発明のアクリル系重合体水性分散液を得た。ここで得られたアクリル系重合体水性分散液は、固体分濃度50.8%、粘度380 mPa·s、平均粒子径230 nmであった。

## 【0144】

ここで得られた重合体水性分散液を用いて得た被膜の評価結果を第1表に示したが、測定温度-30での引張試験での伸び率は20%であり、測定温度25での引張試験でのヤング率は53 MPaであり、また、ガラス転移温度(実測Tg)は-23と45であった。また、この重合体水性分散液から得られた被膜の低温特性として、-30での屈曲性は、屈曲部で応力白化が見られ、一部に亀裂が生じていた。被膜の25でのショアード硬度は85であった。

## 【0145】

## 比較例2

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水280部、アクアロンKH-10[第一工業製薬(株)製:有効成分100%]0.5部を入れ、窒素を吹き込みながら85まで昇温した。攪拌下、過硫酸アンモニウム0.02部

10

20

30

40

50

を添加し、続いてn-ブチルアクリレート228部、メチルメタクリレート152部、グリシジルメタクリレート8部、メタクリル酸12部からなる単量体混合物に、アクアロンKH-10[第一工業製薬(株)製:有効成分100%]1.5部と脱イオン水80部を加えて乳化させたモノマープレエマルジョンの一部(10部)を添加し、反応容器内温度を85に保ちながら60分間で重合させた。引き続き、反応容器内温度を85に保ちながら、残りのモノマープレエマルジョン(473部)と、過硫酸アンモニウムの1.0%水溶液40部を、各々別の滴下漏斗を使用して、反応容器内温度を85に保ちながら240分間かけて滴下して重合せしめた。滴下終了後、同温度にて120分間攪拌し、内容物を冷却した後、アンモニア水(有効成分5%)でpHを7.5に調整し、200メッシュ金網で濾過して、本発明のアクリル系重合体水性分散液を得た。ここで得られたアクリル系重合体水性分散液は、固体分濃度48.8%、粘度200mPa·s、平均粒子径280nmであった。10

#### 【0146】

ここで得られた重合体水性分散液を用いて得た被膜の評価結果を第1表に示したが、測定温度-30での引張試験での伸び率は1%であり、測定温度25での引張試験でのヤング率は8MPaであり、また、ガラス転移温度(実測Tg)は5であった。また、この重合体水性分散液から得られた被膜の低温特性として、-30での屈曲性は、屈曲部に多くの亀裂が生じていた。被膜の25でのショア-D硬度は12であった。なお、第1表中の略号の正式名称を下記に示す。

n-BA(n-ブチルアクリレート)、MMA(メチルメタクリレート)、MAA(メタクリル酸)、AA(アクリル酸)、GMA(グリシジルメタクリレート)、MAPTM(2-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、L-SH(ラウリルメルカプタン)、2-EHA(2-エチルヘキシルアクリレート)20

#### 【0147】

【表1】

第1表		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
重合体[A]	n-BA	168	200	196	168	228
製造用	MMA	20	28	12	20	152
单量体	MAA	12	10	8	12	12
混合物	AA	-	-	4	-	-
	GMA	-	-	-	-	8
	MAPTMS	-	2	-	-	-
	L-SH	-	-	0.2	-	-
单量体混合物の供給方法		一括仕込	一括仕込	一括仕込	滴下	滴下
重合開始時の温度(°C)		30	30	30	85	85
重合体[A]の性状	酸価	39	23	53	39	20
	重量平均分子量	THF不溶	THF不溶	977000	THF不溶	THF不溶
	ゲル分率(%)	38.0	92.5	0.0	45.0	85.5
	粒子径(nm)	180	185	160	190	280
重合体[B]	n-BA	60	22	20	60	-
製造用	2-EHA	-	-	12	-	-
单量体	MMA	132	136	142	132	-
混合物	GMA	8	-	4	8	-
	MAPTMS	-	2	2	-	-
单量体混合物の供給方法		一括仕込	一括仕込	一括仕込	滴下	-
重合開始時の温度(°C)		40	40	70	85	-
重合体[A] / 重合体[B]の重量比(固型分の重量比)	50 / 50	60 / 40	55 / 45	50 / 50	100 / 0	
重合体水性分散液の性状	粒子径(nm)	230	250	220	240	280
	固型分濃度(%)	52.1	51.8	51.5	50.8	50.5
重合体水性分散液から得られた被膜の性状	示差走査型熱量計による測定結果 ガラス転移温度(1) ガラス転移温度(2)	-25 52	-32 80	-38 67	-23 45	5 -
	引張試験での測定結果 測定温度-30°Cでの伸び率(%) 測定温度25°Cでのヤング率(MPa)	320 70	450 51	270 38	20 53	1 8
	測定温度-30°Cでの屈曲性 測定温度25°CでのショアーD硬度	○ 87	○ 63	○ 41	× 85	× 12