



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I761397 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：106141565

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : C08F2/26 (2006.01)

B01F17/42 (2006.01)

C08G65/326 (2006.01)

C09D5/02 (2006.01)

C09D5/16 (2006.01)

C09D125/14 (2006.01)

C09D133/06 (2006.01)

(30)優先權：2016/12/14 日本

2016-242615

(71)申請人：日商花王股份有限公司 (日本) KAO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：龜之上翔吾 KAMENOUE, SHOGO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW I30879

JP 2003-342304A

審查人員：楊謹璋

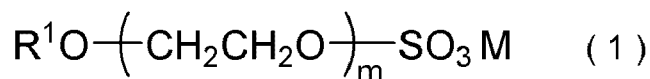
申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法及耐水塗膜用聚合物乳液

(57)摘要

本發明係關於一種[1]耐水性優異之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其係於下述式(1)所表示之化合物(A)之存在下，使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合；及[2]聚合物塗膜之製造方法，其具有：步驟1，於下述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合，而獲得平均粒徑 30nm 以上且 300nm 以下之聚合物乳液；及步驟2，將所獲得之聚合物乳液塗佈於基板並進行乾燥。



[式中，R¹表示碳數 16 以上且 24 以下之烷基，m 表示(CH₂CH₂O)之平均加成莫耳數，且為 0.5 以上且 10 以下，M 表示陽離子或氫原子]



I761397

【發明摘要】

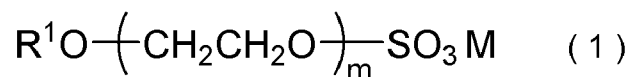
公告本

【中文發明名稱】

耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法及耐水塗膜用聚合物乳液

【中文】

本發明係關於一種[1]耐水性優異之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其係於下述式(1)所表示之化合物(A)之存在下，使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合；及[2]聚合物塗膜之製造方法，其具有：步驟1，於下述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合，而獲得平均粒徑30 nm以上且300 nm以下之聚合物乳液；及步驟2，將所獲得之聚合物乳液塗佈於基板並進行乾燥。



[式中，R¹表示碳數16以上且24以下之烷基，m表示(CH₂CH₂O)之平均加成莫耳數，且為0.5以上且10以下，M表示陽離子或氫原子]

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法及耐水塗膜用聚合物乳液

【技術領域】

本發明係關於一種耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法、耐水塗膜用聚合物乳液、含有其之塗料組合物、及聚合物塗膜之製造方法。

【先前技術】

先前，藉由丙烯酸酯、苯乙烯等乙烯基單體之乳化聚合而獲得之聚合物乳液被直接廣泛地使用於塗料、接著劑、紙加工、纖維加工等領域。於乳化聚合中，作為乳化劑，使用有烷基硫酸酯鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸鹽等陰離子界面活性劑、及聚氧乙烯烷基醚等非離子界面活性劑。

已知，關於含有使用該等界面活性劑之聚合物乳液之塗料或接著劑等，雖然藉由聚合物乳液之乾燥而形成聚合物塗膜，但由於會在聚合物塗膜中殘留乳化劑，故而導致使耐水性、接著性、耐候性、耐熱性等降低。

例如，於水性塗料中使用將(甲基)丙烯酸酯進行乳化聚合而成之聚合物乳液，但若該聚合物塗膜之耐水性較差，則無法使用於建築外壁或浴室壁等要求耐水性之用途。又，於合成橡膠等之製造中，存在如下問題：在藉由鹽析等方法自聚合物乳液提取聚合物時，排水中含有乳化劑，導致排水處理之負擔變大。

因此，作為於製造聚合物乳液時使用適於所獲得之聚合物乳液用途之乳化劑者，揭示有各種乳化聚合用界面活性劑、及聚合物乳液之製造方法。

於日本專利特開2001-72703號公報(專利文獻1)中，作為對環境之影

響較少之乳化聚合用乳化劑，揭示有一種具有藉由兩種以上之環氧烷之共聚而構成之聚伸烷基氧基的乳化聚合用乳化劑。

於日本專利特開2007-254721號公報(專利文獻2)中，作為耐水性優異且具有即便浸漬於水中亦不易變白之接著劑層的感壓接著片之製造方法，揭示有一種包括如下步驟之製造方法：將以(甲基)丙烯酸烷基酯作為主成分之自由基聚合性單體、與含有界面活性劑等之乳液進行聚合，並將聚合而成之乳液型接著劑進行塗佈並乾燥，使乳液粒子融合而形成接著劑層。

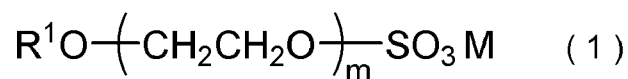
於日本專利特開2009-138168號公報(專利文獻3)中揭示有一種聚合物乳液之製造方法，其係於含有伸丙氧基與伸乙氧基進行嵌段加成而成之烷基醚硫酸酯鹽的乳化聚合用界面活性劑組合物之存在下，使能夠進行自由基聚合之單體進行乳化聚合。

於日本專利特開2016-124973號公報(專利文獻4)中揭示有一種界面活性劑組合物之製造方法，其調配選自(A)碳數2~3之多元醇、(B)特定之聚氧伸烷基烷基或烯基醚硫酸酯或其鹽、(C)鹼金屬鹽中之一種以上、與水。

【發明內容】

本發明係關於一種耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其係於下述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合。

[化1]



[式中， R^1 表示碳數16以上且24以下之烷基， m 表示 (CH_2CH_2O) 之平均加成莫耳數，且為0.5以上且10以下， M 表示陽離子或氫原子]

【實施方式】

上述專利文獻中所記載之技術不可謂乳化劑之界面活性能力充分，故而存在如下問題：聚合物乳液之粒徑變大，進而於將該聚合物乳液製成聚合物塗膜時，因殘存於聚合物塗膜中之乳化劑導致聚合物塗膜吸濕，而使聚合物塗膜之耐水性降低。

於該狀況下，要求開發作為耐水塗膜用適宜之聚合物乳液、塗料組合物、聚合物塗膜。

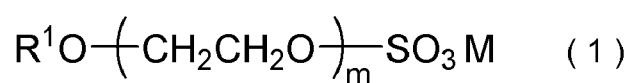
本發明係關於一種耐水性優異之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法、耐水塗膜用聚合物乳液、含有其之塗料組合物、及聚合物塗膜之製造方法。

本發明者等人發現，藉由於具有特定結構之聚氧乙烯烷基醚硫酸酯或其鹽之存在下使能夠進行自由基聚合之單體進行乳化聚合，可製造耐水性優異之聚合物乳液，從而可解決上述問題。

即，本發明係關於以下[1]~[4]。

[1]一種耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其係於下述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合。

[化2]



[式中， R^1 表示碳數16以上且24以下之烷基， m 表示 (CH_2CH_2O) 之平均加成莫耳數，且為0.5以上且10以下， M 表示陽離子或氫原子]

[2]一種耐水塗膜用聚合物乳液，其係藉由如上述[1]所記載之方法而獲得者。

[3]一種塗料組合物，其含有如上述[2]所記載之聚合物乳液。

[4]一種聚合物塗膜之製造方法，其具有下述步驟1及2。

步驟1：於上述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合，而獲得平均粒徑30 nm以上且300 nm以下之聚合物乳液；

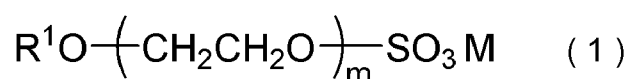
步驟2：將步驟1中所獲得之聚合物乳液塗佈於基板並進行乾燥。

根據本發明，可提供一種耐水性優異之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法、耐水塗膜用聚合物乳液、含有其之塗料組合物、及聚合物塗膜之製造方法。

[耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法]

本發明之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法係於下述式(1)所表示之化合物(A)(以下，亦簡稱為「化合物(A)」)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)(以下，亦簡稱為「單體(B)」)進行乳化聚合的方法。

[化3]



[式中、 R^1 表示碳數16以上且24以下之烷基， m 表示 (CH_2CH_2O) 之平均加成莫耳數，且為0.5以上且10以下， M 表示陽離子或氫原子]

再者，於本說明書中，所謂「塗膜」意指處於將聚合物乳液塗佈於基板後使之乾燥並硬化之狀態的膜，所謂「耐水塗膜」意指具有耐水性之塗膜。

又，所謂「具有耐水性」意指如實施例所記載般，將塗膜靜置於水中浸漬20天後，測定霧值，霧值為10%以下，較佳為8%以下，更佳為5%以下，而並非僅根據在將塗膜浸漬於水中之狀態下有無鼓出或剝離進行評價。

藉由本發明之方法而獲得之聚合物塗膜其耐水性優異，可較佳地使用於塗料、尤其是水性塗料領域、或黏著劑領域，期待其用途進一步擴大。

根據本發明，可製造耐水性優異之耐水塗膜用聚合物乳液、及聚合物塗膜。其原因未必明確，但考慮如下。

即，認為於本發明之聚合物乳液之製造方法中，雖然於上述式(1)所表示之化合物(A)之存在下進行乳化聚合，但由於化合物(A)其界面活性能力較高，因此於乳化聚合中可將聚合物乳液小粒徑化，從而使用該聚合物乳液製備之聚合物塗膜成為緻密之膜，故而成為耐水性優異者。

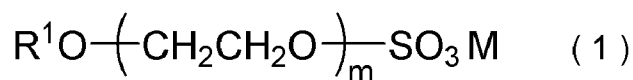
又，認為一般之乳化劑其熔點較低，未達0°C，於聚合物塗膜中容易移動，會經時性地向塗膜表面滲出，而容易將水帶入至塗膜中，但化合物(A)其熔點較高，較佳為0°C以上，更佳為10°C以上，進而較佳為20°C以上，因此於聚合物塗膜中不易移動，即便長期放置亦不會向塗膜表面滲出，故而即便放置於暴露於水中之環境下，亦不容易將水帶入至聚合物塗膜中，因此成為耐水性優異者。

<化合物(A)>

化合物(A)為下述式(1)所表示之聚氧乙烯烷基醚硫酸酯或其鹽。

再者，化合物(A)只要含有式(1)所表示之聚氧乙烯烷基醚硫酸酯及聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鹽之任一種即可，亦可含有兩種以上。

[化4]



[式中， R^1 表示碳數16以上且24以下之烷基， m 表示 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ 之平均加成莫耳數，且為0.5以上且10以下， M 表示陽離子或氫原子]

作為式(1)中之 R^1 之烷基可為直鏈亦可為支鏈，但就將聚合物乳液小粒徑化，而提高使用該聚合物乳液所製備之聚合物塗膜之耐水性的觀點而言，較佳為直鏈。

就與上述相同之觀點而言，烷基之碳數為16以上，較佳為18以上，更佳為20以上，並且為24以下，較佳為22以下。即，烷基之碳數較佳為16以上且22以下，更佳為18以上且22以下，進而較佳為20以上且22以下。

作為 R^1 之具體例，可列舉：棕櫚基、十七烷基、異硬脂基、2-庚基十一烷基、硬脂基、二十烷基、山箭基、木蠟基等烷基，就與上述相同之觀點而言，較佳為選自棕櫚基、硬脂基、及山箭基中之一種以上，更佳為山箭基。

式(1)中之 m 表示 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ 之平均加成莫耳數，就將聚合物乳液小粒徑化，而提高使用該聚合物乳液所製備之聚合物塗膜之耐水性的觀點而言，為0.5以上，較佳為1以上，更佳為2以上，並且為10以下，較佳為8以

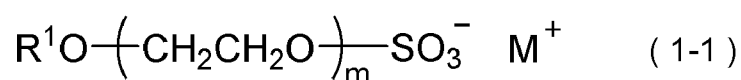
下，更佳為7以下，進而較佳為6以下，進而更佳為5以下，進而更佳為4以下。即， m 為0.5以上且10以下，較佳為1以上且8以下，更佳為2以上且7以下，進而較佳為3以上且7以下，進而更佳為4以上且7以下。

m 存在具有分佈之情況，作為化合物(A)，可含有(CH₂CH₂O)之平均加成莫耳數 m 不同之複數種化合物。再者，平均加成莫耳數 m 例如可藉由實施例所記載之方法進行測定。

式(1)中之M表示陽離子或氫原子。

於M為陽離子之情形時，式(1)所表示之化合物成為聚氧乙烷烷基醚硫酸鹽。於該情形時，式(1)所表示之化合物嚴格上係由以下式(1-1)所表示。

[化5]



式(1-1)中之R¹及 m 與式(1)中之R¹及 m 含義相同，較佳之範圍亦相同。M⁺表示陽離子。

關於作為M之陽離子，可列舉：鋰離子、鈉離子、鉀離子等鹼金屬離子、鈣離子等鹼土金屬離子、銨離子、及三乙醇銨離子等烷醇銨離子等。該等之中，就將聚合物乳液小粒徑化，而提高使用該聚合物乳液所製備之聚合物塗膜之耐水性的觀點而言，M較佳為選自鹼金屬離子及烷醇銨離子中之一種以上，更佳為鹼金屬離子，進而較佳為選自鈉離子(Na⁺)及鉀離子(K⁺)中之一種以上，進而更佳為鈉離子(Na⁺)。

再者，於M為二價以上之陽離子之情形時，只要以成為-SO₃⁻陰離子

之抗衡離子之方式存在即可，例如，若為二價之陽離子，則相對於 $-\text{SO}_3^-$ 之量，只要存在1/2量即可。

於式(1)中之M為氫原子之情形時，式(1)所表示之化合物成為聚氧乙烷烷基醚硫酸酯。

化合物(A)之熔點就提高聚合物塗膜之耐水性之觀點而言，較佳為 0°C 以上，更佳為 10°C 以上，進而較佳為 20°C 以上，並且，就聚合物乳液製造中之作業性之觀點而言，較佳為 100°C 以下，更佳為 90°C 以下，進而較佳為 80°C 以下。

再者，於使用兩種以上之化合物作為化合物(A)之情形時，較佳為以經沸點不同之複數種化合物之含量(質量%)加權之加權平均值計設為上述範圍。

於本發明之一實施形態中，較佳為使用 R^1 為直鏈之碳數18以上且22以下之烷基且m為1以上且8以下、M為鈉離子或鉀離子的化合物(A)。

又，更佳為使用 R^1 為直鏈之碳數20以上且22以下之烷基且m為2以上且7以下、M為鈉離子或鉀離子的化合物(A)，進而較佳為使用 R^1 為直鏈之碳數20以上且22以下之烷基且m為3以上且6以下、M為鈉離子或鉀離子的化合物(A)。

作為化合物(A)之具體例，可適宜地列舉選自 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{SO}_3\text{K}$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 、及 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-\text{SO}_3\text{K}$ 中之一種以上。

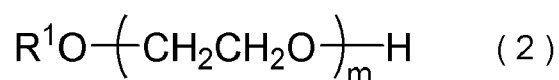
化合物(A)可單獨使用，或將兩種以上混合使用。

上述式(1)所表示之化合物(A)可藉由以下方式獲得：將下述式(2)所表示之環氧乙烷化合物利用硫酸化劑進行硫酸酯化，進而利用鹼性物質進

行中和。作為硫酸化劑，可列舉：硫酸、胺基磺酸(amidosulfonic acid)、三氧化硫、氯磺酸等，但就抑制副反應等觀點而言，較佳為胺基磺酸。

硫酸化反應可於溫度60~140℃下進行。

[化6]



再者，上述式(2)所表示之環氧乙烷化合物可藉由公知之方法進行合成。例如，可藉由如下方法進行合成：於氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼性觸媒之存在下，在常壓或加壓下、室溫~200℃之溫度下使環氧乙烷與碳數18以上且22以下之飽和醇加成。

<能夠進行自由基聚合之單體(B)>

作為本發明中所使用之能夠進行自由基聚合之單體(B)之具體例，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯等芳香族乙烯基單體；(甲基)丙烯酸；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等具有較佳為碳數1以上且22以下、更佳為1以上且12以下、進而較佳為1以上且8以下之烷基之(甲基)丙烯酸酯；氯乙烯、溴乙烯等鹵化乙烯及偏二氯乙烯等偏二鹵乙烯；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯；(甲基)丙烯腈等腈類；丁二烯、異戊二烯等共軛二烯類等。

該等單體(B)可單獨聚合，或亦可併用兩種以上使之共聚。

再者，(甲基)丙烯酸意指選自甲基丙烯酸及丙烯酸中之一種或兩種，(甲基)丙烯酸酯意指選自甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯中之一種或兩種。以下亦相同。

<乳化聚合>

本發明之聚合物乳液之製造方法係於上述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合之方法。

於本發明之方法中，可於無損本發明效果之範圍內併用化合物(A)以外之其他乳化劑。作為其他乳化劑，例如可列舉：醇乙氧化物、烷基聚糖苷、烷醇醯胺等非離子性界面活性劑；硫酸烷基酯、烷基醚硫酸酯、脂肪酸皂、烷基醚羧酸酯等陰離子性界面活性劑；進而可列舉水溶性保護膠體等。

乳化聚合中使用之自由基聚合起始劑只要為通常之乳化聚合中所使用者，則均可使用。作為自由基聚合起始劑，可列舉：過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽；過氧化氫等無機過氧化物；氫過氧化第三丁基、過氧化苯甲醯、氫過氧化異丙苯、過氧化對薄荷烷等有機過氧化物；偶氮雙二異丁腈、2,2-偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽等偶氮系化合物等，但就聚合反應性、作業性及經濟性之觀點而言，較佳為過硫酸鹽。進而，作為聚合起始劑，亦可使用於過氧化化合物中組合亞硫酸鈉、雕白粉、抗壞血酸等還原劑而成之氧化還原系起始劑。又，作為聚合促進劑，亦可使用亞硫酸氫鈉、硫酸亞鐵銨等。

(各成分之比率)

就使乳液之平均粒徑變小、及聚合穩定性、塗膜之耐水性之觀點而言，本發明中之能夠進行自由基聚合之單體(B)之使用量相對於整個系統較佳為30質量%以上，更佳為40質量%以上，並且較佳為70質量%以下，更佳為60重量%以下。

就與上述相同之觀點而言，化合物(A)之使用量相對於乳化劑總量較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為20質量%以上，並

且為100質量%以下。

又，化合物(A)之使用量相對於單體(B)100質量份較佳為0.1質量份以上，更佳為0.5質量份以上，進而較佳為1質量份以上，並且較佳為10質量份以下，更佳為5質量份以下，進而較佳為3質量份以下。

(乳化聚合條件)

於乳化聚合中，在添加單體(B)之情形時，可使用單體滴加法、單體一次添加法、預製乳液法等任一方法，但就聚合穩定性之觀點而言，較佳為預製乳液法。

預製乳液之滴加時間為1小時以上且8小時以下，熟化時間較佳為1小時以上且5小時以下。聚合溫度係根據聚合起始劑之分解溫度進行調整，較佳為50°C以上且90°C以下，尤其於過硫酸鹽之情形時，較佳為70°C以上且85°C以下。

[耐水塗膜用聚合物乳液]

本發明之耐水塗膜用聚合物乳液係藉由本發明之方法而獲得。

藉由本發明之方法所獲得之耐水塗膜用聚合物乳液之平均粒徑就塗膜之耐水性之觀點而言，較佳為300 nm以下，更佳為250 nm以下，進而較佳為200 nm以下，進而更佳為160 nm以下，並且就聚合穩定性之觀點而言，較佳為30 nm以上，更佳為50 nm以上，進而較佳為80 nm以上。

聚合物乳液之平均粒徑之測定可藉由實施例所記載之方法進行。

又，聚合物乳液之黏度就作業性之觀點而言，較佳為10 mPa·s以上，更佳為50 mPa·s以上，進而較佳為100 mPa·s以上，並且較佳為50,000 mPa·s以下，更佳為10,000 mPa·s以下，進而較佳為5,000 mPa·s以下。聚合物乳液之黏度測定可藉由使用布氏黏度計之旋轉黏度

計法等通常使用之測定方法進行。

[塗料組合物]

本發明之塗料組合物含有上述聚合物乳液，藉由含有上述聚合物乳液，提高所獲得之塗膜之耐水性。

於塗料組合物中可進而含有顏料，或視需要含有水、黏性控制劑、消泡劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等。

作為顏料，可列舉：滑石、高嶺土、碳酸鈣、硫酸鋇等體質顏料；鐵丹、碳黑、群青、氧化鐵黃等著色顏料；二氧化鈦、氧化鋅等白色顏料、雲母鈦、氯化氧鈹等珠光系顏料等無機系顏料；作為有機合成色素之染料、有機顏料等。該等顏料可單獨使用或將兩種以上組合使用。

就塗膜之耐水性之觀點而言，本發明之塗料組合物中之聚合物乳液之含量相對於塗料組合物中之總固形物成分以固形物成分換算計，較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為15質量%以上，並且較佳為90質量%以下，更佳為85質量%以下，進而較佳為80質量%以下。

於本發明之塗料組合物中含有顏料之情形時，就塗膜之耐水性之觀點而言，塗料組合物中之顏料之含量相對於塗料組合物中之總固形物成分以固形物換算(PWC)計，較佳為5質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，並且較佳為95質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下。PWC係藉由下述式而算出。

$$PWC = (\text{塗料組合物中之顏料固形物成分} \div \text{塗料組合物中之總固形物成分}) \times 100$$

[聚合物塗膜之製造方法]

本發明之聚合物塗膜(以下，亦簡稱為「塗膜」)之製造方法具有下述

步驟1及2。

步驟1：於上述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合，而獲得平均粒徑30 nm以上且300 nm以下之聚合物乳液

步驟2：將步驟1中所獲得之聚合物乳液塗佈於基板並進行乾燥

關於步驟1中所使用之化合物(A)及單體(B)，如上所述。

於步驟1中，上述化合物(A)之添加量(含量)於聚合物乳液中相對於單體(B)100質量份為0.1質量份以上，較佳為0.2質量份以上，更佳為0.5質量份以上，並且為10質量份以下，較佳為8質量份以下，更佳為5質量份以下，進而較佳為3質量份以下。

如此，獲得如下聚合物乳液：平均粒徑為30 nm以上，較佳為50 nm以上，更佳為80 nm以上，並且平均粒徑為300 nm以下，較佳為250 nm以下，更佳為200 nm以下，進而較佳為160 nm以下。

步驟2係將步驟1中所獲得之聚合物乳液塗佈於基板並進行乾燥之步驟。

所使用之基板並無特別限制，可列舉包含玻璃、金屬(鋁、不鏽鋼等)、陶瓷(絕緣子、磁磚等)、耐熱性高分子材料等之基板。

將步驟1中所獲得之聚合物乳液塗佈於基板之方法並無特別限制，可使用缺角輪塗佈機、刮刀塗佈機、凹版塗佈機等輥式塗佈機、狹縫式模嘴塗佈機、模唇塗佈機、簾幕式塗佈機等先前公知之塗佈裝置。

將聚合物乳液塗佈於基板並進行乾燥，藉由於乾燥步驟中進行加熱，可縮短乾燥時間，並提高所形成之塗膜之硬度。

加熱溫度就生產性及塗膜之均一性之觀點而言，較佳為50°C以上，

更佳為90°C以上，並且較佳為200°C以下，更佳為150°C以下。

加熱時間就生產性及塗膜之均一性之觀點而言，較佳為10秒鐘以上，更佳為30秒鐘以上，更佳為1分鐘以上，並且較佳為1小時以下，更佳為30分鐘以下。

塗膜之厚度基於用途等而有所不同，但就生產性、及塗膜之耐水性之觀點而言，較佳為40 μm以下，更佳為30 μm以下，並且就提高硬度之觀點而言，較佳為1 μm以上，更佳為2 μm以上。

聚合物塗膜可根據其用途將單體(B)等適當變更而製造。

例如，於黏著劑用途，若於藉由使用化合物(A)之乳化聚合而製造丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正丁酯等聚合物玻璃轉移溫度(Tg)較低之聚合物乳液後，在所獲得之聚合物乳液中視需要調配增黏劑、黏著賦予劑等，將所得者塗佈於紙或膜等基材並進行熱風乾燥，而形成厚度10~40 μm左右之聚合物塗膜，則可獲得耐水性、及黏著性能優異之黏著製品。

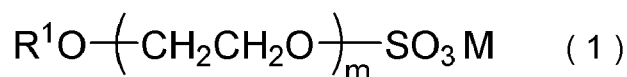
又，於塗料用途，在藉由使用化合物(A)之乳化聚合而製造丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯共聚體等聚合物乳液後，在所獲得之聚合物乳液中視需要調配成膜助劑、顏料等，將所得者以乾燥膜厚成為1~500 μm左右、較佳為10~300 μm左右之方式塗佈於建築壁材等，繼而對其進行自然乾燥、或熱風乾燥，藉此可獲得耐水性優異之塗膜。

藉由本發明之方法獲得之聚合物塗膜其耐水性優異，可較佳地使用於塗料、尤其是水性塗料領域、或黏著製品領域。

關於上述實施形態，本發明進而揭示以下之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法、耐水塗膜用聚合物乳液、含有其之塗料組合物、及聚合物塗膜之製造方法。

<1> 一種耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其係於下述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合。

[化7]



[式中， R^1 表示碳數16以上且24以下之烷基， m 表示 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ 之平均加成莫耳數，且為0.5以上且10以下， M 表示陽離子或氫原子]

<2> 如上述<1>所記載之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中作為式(1)中之 R^1 之烷基之碳數較佳為18以上，更佳為20以上，並且較佳為22以下。

<3> 如上述<1>或<2>所記載之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中式(1)中之 m 較佳為1以上，更佳為2以上，並且較佳為8以下，更佳為7以下，進而較佳為6以下，進而更佳為5以下，進而更佳為4以下。

<4> 如上述<1>至<3>中任一項所記載之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中化合物(A)較佳為 R^1 為直鏈之碳數20以上且22以下之烷基且 m 為2以上且7以下、 M 為鈉離子或鉀離子之化合物，更佳為 R^1 為直鏈之碳數20以上且22以下之烷基且 m 為3以上且6以下、 M 為鈉離子或鉀離子之化合物。

<5> 如上述<1>至<4>中任一項所記載之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中化合物(A)之熔點較佳為 0°C 以上，更佳為 10°C 以上，進而較佳為 20°C 以上，並且較佳為 100°C 以下，更佳為 90°C 以下，進而較佳為 80°C 以下。

<6> 如上述<1>至<5>中任一項所記載之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中化合物(A)為選自 $C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_3-SO_3Na$ 、 $C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_3-SO_3K$ 、 $C_{22}H_{45}O-(CH_2CH_2O)_4-SO_3Na$ 、及 $C_{22}H_{45}O-(CH_2CH_2O)_4-SO_3K$ 中之一種以上。

<7> 如上述<1>至<6>中任一項所記載之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中能夠進行自由基聚合之單體(B)為選自芳香族乙烯基單體、具有碳數1以上且22以下、較佳為1以上且12以下、更佳為1以上且8以下之烷基之(甲基)丙烯酸酯、鹵化乙烯、偏二鹵乙烯、乙烯酯、腈類、共軛二烯類中之一種以上，較佳為選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、氯乙烯、溴乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、(甲基)丙烯腈、丁二烯、異戊二烯中之一種以上。

<8> 如上述<1>至<7>中任一項所記載之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中能夠進行自由基聚合之單體(B)之使用量相對於整個系統較佳為30質量%以上，更佳為40質量%以上，並且較佳為70質量%以下，更佳為60重量%以下。

<9> 如上述<1>至<8>中任一項所記載之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中化合物(A)之使用量相對於乳化劑總量較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為20質量%以上，並且為100質量%以下。

<10> 如上述<1>至<9>中任一項所記載之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中化合物(A)之使用量相對於單體(B)100質量份較佳為0.1質量份以上，更佳為0.5質量份以上，進而較佳為1質量份以上，並且

較佳為10質量份以下，更佳為5質量份以下，進而較佳為3質量份以下。

< 11 > 一種耐水塗膜用聚合物乳液，其係藉由如上述 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所記載之方法而獲得。

< 12 > 如上述 < 11 > 所記載之耐水塗膜用聚合物乳液，其中耐水塗膜用聚合物乳液之平均粒徑較佳為300 nm以下，更佳為250 nm以下，進而較佳為200 nm以下，進而更佳為160 nm以下，並且較佳為30 nm以上，更佳為50 nm以上，進而較佳為80 nm以上。

< 13 > 如上述 < 11 > 或 < 12 > 所記載之耐水塗膜用聚合物乳液，其中聚合物乳液之黏度較佳為10 mPa · s以上，更佳為50 mPa · s以上，進而較佳為100 mPa · s以上，並且較佳為50,000 mPa · s以下，更佳為10,000 mPa · s以下，進而較佳為5,000 mPa · s以下。

< 14 > 一種塗料組合物，其含有如上述 < 11 > 至 < 13 > 中任一項所記載之聚合物乳液。

< 15 > 如上述 < 14 > 所記載之塗料組合物，其中塗料組合物中之聚合物乳液之含量相對於塗料組合物中之總固形物成分以固形物成分換算計，較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為15質量%以上，並且較佳為90質量%以下，更佳為85質量%以下，進而較佳為80質量%以下。

< 16 > 如上述 < 14 > 或 < 15 > 所記載之塗料組合物，其中塗料組合物中之顏料之含量相對於塗料組合物中之總固形物成分，以由下述式算出之固形物換算(PWC)計，較佳為5質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，並且較佳為95質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下。

$$PWC = (\text{塗料組合物中之顏料固形物成分} \div \text{塗料組合物中之總固形物成分}) \times 100$$

< 17 > 一種聚合物塗膜之製造方法，其具有下述步驟1及2。

步驟1：於上述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合，而獲得平均粒徑30 nm以上且300 nm以下之聚合物乳液；

步驟2：將步驟1中所獲得之聚合物乳液塗佈於基板並進行乾燥。

< 18 > 如上述< 17 >所記載之聚合物塗膜之製造方法，其中於步驟1中，上述化合物(A)之添加量(含量)在聚合物乳液中相對於單體(B)100質量份為0.1質量份以上，較佳為0.2質量份以上，更佳為0.5質量份以上，並且為10質量份以下，較佳為8質量份以下，更佳為5質量份以下，進而較佳為3質量份以下。

< 19 > 如上述< 17 >或< 18 >所記載之聚合物塗膜之製造方法，其中聚合物乳液之平均粒徑較佳為50 nm以上，更佳為80 nm以上，並且較佳為250 nm以下，更佳為200 nm以下，進而較佳為160 nm以下。

< 20 > 如上述< 17 >至< 19 >中任一項所記載之聚合物塗膜之製造方法，其中乾燥時之加熱溫度較佳為50℃以上，更佳為90℃以上，並且較佳為200℃以下，更佳為150℃以下，加熱時間較佳為10秒鐘以上，更佳為30秒鐘以上，更佳為1分鐘以上，並且較佳為1小時以下，更佳為30分鐘以下。

< 21 > 如上述< 17 >至< 20 >中任一項所記載之聚合物塗膜之製造方法，其係以塗膜之厚度成為較佳為40 μm以下、更佳為30 μm以下、並且較佳為1 μm以上、更佳為2 μm以上之方式進行塗佈。

< 22 > 一種上述式(1)所表示之化合物(A)之用途，其係用於乳化聚合。

< 23 > 一種如上述 < 11 > 至 < 13 > 中任一項所記載之聚合物乳液之用途，其係用於塗料。

[實施例]

合成例1(化合物1之合成)

將1-二十二醇(東京化成工業股份有限公司製造)之乙氧基化物(環氧乙烷平均加成莫耳數4.0)於250℃、133.3 Pa條件下進行減壓蒸餾而去除未反應醇，並於反應溫度110℃下以胺基磺酸(胺基磺酸/乙氧基化物之莫耳比：1.10)進行硫酸化反應。

將所獲得之聚氧乙烯山箭基醚硫酸化物256 g用48質量%氫氧化鈉水溶液進行中和後，在通入氮氣之條件下以80℃進行加熱並進行脫氨，繼而用水以聚氧乙烯山箭基醚硫酸鈉鹽濃度成為13質量%之方式進行調整，而合成聚氧乙烯山箭基醚硫酸鈉鹽(C₂₂H₄₅O-(CH₂CH₂O)₄-SO₃Na：化合物1)。

合成例2~8(化合物2~8之合成)

藉由與合成例1相同之方式合成表1中所示之化合物2~8。

< 環氧乙烷平均加成莫耳數m之算出 >

藉由「JIS K 0070-1992 7.1 中和滴定法」所記載之方法求出經值，並根據下述式算出化合物1~8之環氧乙烷平均加成莫耳數m。將結果示於表1。

$$\text{平均加成莫耳數 } m = (M_a \div \text{OHV} - M_b) \div M_c \times 1000$$

OHV：上述式(2)所表示之環氧乙烷化合物之經值(mgKOH/g)

M_a ：氫氧化鉀之分子量(56.1)

M_b ：式(2)所表示之環氧乙烷化合物之分子量

M_c ：環氧乙烷之分子量

再者，用於算出OHV(羟值)之酸值係藉由「JIS K 0070-1992 3.1中和滴定法」所記載之方法而求出。

[表1]

表1

	式(1)中之R ¹		m	M
化合物1	山萹基	飽和C22	4	Na ⁺
化合物2	硬脂基	飽和C18	7	Na ⁺
化合物3	棕櫚基	飽和C16	4	Na ⁺
化合物4	硬脂基	飽和C18	4	Na ⁺
化合物5	月桂基	飽和C12	18	Na ⁺
化合物6	辛基	飽和C8	18	Na ⁺
化合物7	油基	不飽和C18	23	Na ⁺
化合物8	月桂基	飽和C12	3	Na ⁺

實施例1

使用合成例1中所獲得之化合物1作為乳化劑，藉由下述方法進行乳化聚合。

於具備攪拌機、原料投入口之1 L三口燒瓶中混合離子交換水112.5 g、作為聚合起始劑之過硫酸鉀0.36 g、化合物1 1.80 g，一面以500 r/min進行攪拌，一面歷時約5分鐘滴加丙烯酸丁酯109.7 g、苯乙烯109.7 g、丙烯酸5.6 g之單體混合物，攪拌30分鐘而獲得乳化物滴加液。

其次，向具備攪拌機、回流冷卻器、原料投入口之1 L可分離式燒瓶內加入離子交換水162.5 g、作為聚合起始劑之過硫酸鉀0.09 g、化合物1 0.45 g、上述乳化物滴加液17.1 g(相當於5質量%)，並升溫至80°C進行30

分鐘第1階段聚合。其後，歷時3小時滴加剩餘之乳化劑滴加液，於滴加結束後，進而以80°C熟化1小時。將所獲得之聚合物乳液冷卻至30°C。

實施例2~4及比較例1~3

使用合成例2~8中所獲得之化合物2~8作為乳化劑，藉由與實施例1相同之方式進行乳化聚合。

再者，於比較例1中，使用化合物5與化合物6之混合物(化合物5/化合物6 = 84質量%/16質量%)。

<性能評價>

使用實施例1~4及比較例1~3中所獲得之聚合物乳液，評價平均粒徑及聚合物塗膜之耐水性。將所使用之化合物之熔點、及結果示於表2。

(1)化合物之熔點

使用高感度型示差掃描熱量計(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造，商品名：DSC7000X)，向70 μL鍋中放入各化合物，以1°C/min之速度自-5°C升溫至80°C，將利用針對升溫時間之示差熱電極所檢測之溫度差的最大峰值時之溫度設為熔點。

(2)聚合物乳液之平均粒徑

使用粒徑・分子量測定系統(大塚電子股份有限公司製造，商品名：ELSZ-1000ZS)，將用25質量%氨水中和之聚合物乳液粒子稀釋至3萬倍，測定平均粒徑。測定解析法係採用累計測定了70次之累積量平均粒徑。

(3)聚合物塗膜之耐水性

使用BAKER式塗膜器No.510(0~50 mil)(安田精機製作所股份有限公司製造)，將用25質量%氨水中和之聚合物乳液以乾燥膜厚成為50 μm之方式塗佈於透明丙烯酸系樹脂板上，並利用熱風乾燥機(ESPEC股份有限公司)

公司製造，商品名：SPS-222)以100°C 乾燥10分鐘。

將該丙烯酸系樹脂板於23°C 下浸漬於水中20天後，使用霧度・透過率計(村上色彩技術研究所股份有限公司製造，商品名：HM-150)測定聚合物塗膜之霧值。霧值越小耐水性越好，於霧值為3%以下之情形時判斷耐水性尤其良好。

[表2]

表2

	化合物		含量 (質量%)	平均粒徑 (nm)	耐水性 (霧值，%)
	類別	熔點(°C)			
實施例1	化合物1	60	100	130	1.3
實施例2	化合物2	24	100	142	2.1
實施例3	化合物3	34	100	145	2.4
實施例4	化合物4	42	100	140	4.0
比較例1	化合物5	<0	84	150	13.0
	化合物6		16		
比較例2	化合物7	<0	100	169	24.0
比較例3	化合物8	<0	100	138	50.0

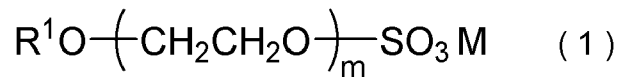
自表2可知，實施例1~4中所使用之化合物1~4之熔點較高，為20°C 以上，又，實施例1~4中所使用之聚合物乳液之平均粒徑小於比較例1~3中所使用之聚合物乳液之平均粒徑，其結果為，實施例1~4之聚合物塗膜與比較例1~3之聚合物塗膜相比，耐水性優異。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其係於下述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合，

[化1]



[式中， R^1 表示直鏈之碳數16以上且24以下之烷基， m 表示 (CH_2CH_2O) 之平均加成莫耳數，且為1以上且8以下， M 表示陽離子或氫原子]。

【第2項】

如請求項1之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中 M 為選自鈉離子及鉍離子中之一種以上。

【第3項】

如請求項1或2之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中化合物(A)之熔點為 0°C 以上且 100°C 以下。

【第4項】

如請求項1或2之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中化合物(A)為選自 $C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_3-SO_3Na$ 、 $C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_3-SO_3K$ 、 $C_{22}H_{45}O-(CH_2CH_2O)_4-SO_3Na$ 、及 $C_{22}H_{45}O-(CH_2CH_2O)_4-SO_3K$ 中之一種以上。

【第5項】

如請求項1或2之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中能夠進行

自由基聚合之單體(B)之為選自芳香族乙烯基單體、碳數1以上且22以下之烷基之(甲基)丙烯酸酯、鹵化乙烯、偏二鹵乙烯、乙烯酯、腈類及共軛二烯中之一種以上。

【第6項】

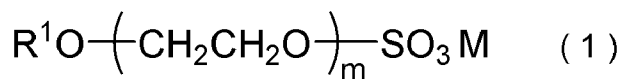
如請求項1或2之耐水塗膜用聚合物乳液之製造方法，其中聚合物乳液之平均粒徑30 nm以上且300 nm以下。

【第7項】

一種聚合物塗膜之製造方法，其包括下述步驟1及2，

步驟1：於下述式(1)所表示之化合物(A)之存在下使能夠進行自由基聚合之單體(B)進行乳化聚合，而獲得平均粒徑30 nm以上且300 nm以下之聚合物乳液；

[化2]



[式中，R¹表示直鏈之碳數16以上且24以下之烷基，m表示(CH₂CH₂O)之平均加成莫耳數，且為1以上且8以下，M表示陽離子或氫原子]

步驟2：將步驟1中所獲得之聚合物乳液塗佈於基板並進行乾燥。

【第8項】

如請求項7之聚合物塗膜之製造方法，其中聚合物乳液中之上述化合物(A)之含量相對於能夠進行自由基聚合之單體(B)100質量份為0.1質量份以上且10質量份以下。