

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4265713号
(P4265713)

(45) 発行日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl.

C08F 2/24 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01)

F 1

C08F 2/24
C08F 20/00

Z

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-346593
 (22) 出願日 平成11年11月1日(1999.11.1)
 (65) 公開番号 特開2001-131212(P2001-131212A)
 (43) 公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)
 審査請求日 平成18年5月23日(2006.5.23)

(73) 特許権者 594146788
 日本酢ビ・ポバール株式会社
 大阪府堺市西区築港新町3丁11番地1
 (74) 代理人 100077012
 弁理士 岩谷 龍
 (72) 発明者 松岡 敏文
 大阪府堺市若松台1-2-3-103
 (72) 発明者 野口 博司
 大阪府大阪市福島区福島4-1-79-7
 O3
 審査官 久保田 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ビニル系化合物の乳化重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびステアリン酸ビニルから選ばれる脂肪族ビニルエステルを重合してなる脂肪族ポリビニルエステルをケン化する、又は(2)不飽和二塩基酸モノアルキルカルボニルエステル類、アミド基含有单量体、アルキルビニルエーテル、水酸基含有单量体およびアセチル基含有单量体から選ばれる前記(1)に記載の脂肪族ビニルエステルと共に重合可能な不飽和单量体と、前記(1)に記載の脂肪族ビニルエステルとを共重合してなる脂肪族ポリビニルエステルをケン化することにより得られる、(A)ケン化度が92モル%以上で、20における4%水溶液粘度が4~30mPa·sのポリビニルアルコールおよび(B)ケン化度が60~90モル%で20における4%水溶液粘度が5mPa·s以下の部分ケン化ポリビニルアルコールを、前記ポリビニルアルコール(A)100重量部に対して、前記ポリビニルアルコール(B)を0.1~10重量部添加したポリビニルアルコールの存在下で(C)連鎖移動剤を重合中連續滴下して、アクリル酸系单量体、スチレン系单量体およびジエン系单量体より選ばれた少なくとも1種類以上のエチレン性不飽和单量体の乳化重合を行うことを特徴とするビニル系化合物の乳化重合方法。

【請求項2】

不飽和二塩基酸モノアルキルカルボニルエステル類が、マレイン酸モノメチルおよびイタコン酸モノメチルから選ばれることを特徴とする請求項1記載の乳化重合方法。

【請求項3】

アミド基含有単量体が、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N-メチロ-ルアクリルアミドおよびN-ビニル-2-ピロリドンから選ばれることを特徴とする請求項1記載の乳化重合方法。

【請求項4】

アルキルビニルエーテルが、ラウリルビニルエーテルおよびステアリルビニルエーテルから選ばれることを特徴とする請求項1記載の乳化重合方法。

【請求項5】

水酸基含有単量体が、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコールおよびイソプロペニルアリルアルコールから選ばれることを特徴とする請求項1記載の乳化重合方法。

【請求項6】

アセチル基含有単量体が、アリルアセテート、ジメチルアリルアセテートおよびイソブロペニルアリルアセテートから選ばれることを特徴とする請求項1記載の乳化重合方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合安定性および機械的安定性に優れたビニル系化合物の乳化重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、アクリル酸系単量体、スチレン系単量体、ジエン系単量体の乳化重合に際し、乳化剤としてアニオン系またはノニオン系の界面活性剤が用いられているが、界面活性剤を用いて製造された乳化重合物は機械的安定性が悪いという欠点があった。近年、省力化のため、乳化重合物のポンプ輸送等が一般的になってきたが、この際に乳化重合物の機械的安定性が悪いと、凝集物の発生の原因となり、大きな問題としてクローズアップされてきた。また、界面活性剤を用いた乳化重合物は、一般的に粘度が低いため、一部の用途を除き増粘剤を添加する必要があり、その操作が煩雑であることが問題視されている。

20

【0003】

酢酸ビニルを乳化重合する際には、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する。）を保護コロイドとして用いることで重合安定性に優れ、機械的安定性の良い乳化重合物を得ることができるが、PVAを、酢酸ビニルの乳化重合で行われているように、アクリル酸単量体、スチレン系単量体、およびジエン系単量体の乳化重合に用いると、重合安定性が悪く、得られた乳化重合物も流動性、粒度分布、機械的安定性に問題を生じる。

30

【0004】

上記問題を解決するため、スルホン基を含有したPVAを使用する方法（特開昭50-155579号公報）や、末端にメルカプト基を導入したPVA（特開平6-179705号公報）を保護コロイドとして用いる乳化重合方法が提案されている。また、低重合度の完全ケン化PVAと連鎖移動剤とを併用した重合方法（特開平10-60055号公報）が提案されている。しかしながら、このような方法で製造した乳化重合物でも重合安定性や機械的安定性を満足させるには至っていないのが現状である。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アクリル酸系単量体、スチレン系単量体、およびジエン系単量体より選ばれた少なくとも1種以上のエチレン性不飽和単量体の乳化重合を優れた重合安定性で行うことができ、しかも機械的安定性の優れた乳化重合体を製造する方法の提供を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の乳化重合物の製造方法は、上記目的を達成するものであって、アクリル酸系単量体、スチレン系単量体、およびジエン系単量体より選ばれた少なくとも1種以上のエチレン性不飽和単量体の乳化重合に際して、(A)ケン化度が92モル%以上で、20にお

50

ける4%水溶液粘度が4~30mPa·sのポリビニルアルコール100重量部に対して、(B)ケン化度が60~90モル%で20における4%水溶液粘度が5mPa·s以下の部分ケン化ポリビニルアルコールを0.1~10重量部添加したポリビニルアルコールを保護コロイドとして用い、さらに(C)連鎖移動剤を重合中連続滴下することを特徴とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

【0008】

本発明の乳化重合に用いられるエチレン性不飽和单量体は、アクリル酸系单量体、スチレン系单量体、ジエン系单量体より選ばれた少なくとも1種以上であって、アクリル酸系单量体としてはアクリル酸およびアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステルおよびアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドスルホン酸等のアクリルアミド系单量体、アクリロニトリル等のニトリル系单量体およびその誘導体、メタクリル酸およびメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル、メタクリルアミド系单量体等が挙げられるが、これに限らない。さらに、スチレン系单量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-スチレンスルホン酸等が挙げられ、ジエン系单量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンおよびその誘導体が挙げられるが、これに限らない。

【0009】

本発明の乳化重合において保護コロイドとして用いられるPVA(A)およびPVA(B)は脂肪族ビニルエステルを重合してえられた脂肪族ポリビニルエステルをケン化することにより得られる。

【0010】

PVA(A)は鹹化度が92モル%以上、好ましくは95モル%以上で、20における4%水溶液粘度が4~30mPa·s、好ましくは4~15mPa·sのPVAである。鹹化度が92モル%未満のPVAの場合には、乳化重合の重合安定性が劣る。また、20における4%水溶液粘度が4mPa·s未満のPVAの場合には得られた乳化重合物の機械的安定性が劣り、20における4%水溶液粘度が30mPa·sを越えるPVAの場合は乳化重合中に重合機内の粘度が著しく高くなり、攪拌が困難となることから好ましくない。

PVA(B)はケン化度が60~90モル%、好ましくは70~90モル%で、20における4%水溶液粘度が5mPa·s以下、好ましくは4mPa·s以下のPVAである。ケン化度が60モル%未満のPVAの場合にはPVAの重合度によっては水溶性が不足したり、曇点が生じたりする場合があり、好ましくない。また、ケン化度が90モル%を越えるPVAの場合には、乳化重合時の重合安定性が悪くなる。また、20における4%水溶液粘度が5mPa·sを越えるPVAの場合にも重合安定性が悪くなり、結果として乳化重合物中に粗粒子が多数存在するようになる。

【0011】

PVA(A)とPVA(B)との配合比率はPVA(A)100重量部に対して、PVA(B)が0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。PVA(B)の添加量が0.1重量部未満の場合には重合安定性が悪く、10重量部を越える場合にも重合安定性が悪くなり、得られた乳化重合物に粗粒子が多数存在するようになるので好ましくない。PVA(A)とPVA(B)は予め混合した状態で溶解しても、またはPVA(A)とPVA(B)とを別々に溶解したものと重合機内で混合してもかまわない。

【0012】

本発明に使用されるPVAを製造する際に用いられる脂肪族ビニルエステル類としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどがあげられるが、工業的には酢酸ビニルが望ましい。また、本発明の効果を損なわな

10

20

30

40

50

い範囲で前記脂肪族ビニルエステルと共に重合可能な不飽和単量体と脂肪族ビニルエステルとの共重合を行っても良い。脂肪族ビニルエステルと共に重合可能な不飽和単量体としては、例えば、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等の不飽和二塩基酸モノアルキルエステル類、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N-メチロ-ルアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン等のアミド基含有単量体、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、イソプロペニルアリルアルコール等の水酸基含有単量体、アリルアセテート、ジメチルアリルアセテート、イソプロペニルアリルアセテート等のアセチル基含有単量体等が挙げられるがこれに限らない。重合およびケン化、乾燥、粉碎方法等は公知の各種の方法が採用される。

10

【0013】

本発明において用いられる連鎖移動剤(C)はn-プロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-デシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸およびその塩、2-メルカプトプロピオン酸およびその塩、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン等があげられるが、これに限らない。これらは1種類または2種類以上が使用されうる。連鎖移動剤は乳化重合に用いるエチレン性不飽和単量体に対して0.05~2重量%の量で添加される。添加量が0.05%未満では重合が安定せず、2重量%を越える場合には乳化重合物の粘度が異常に低かったり、連鎖移動剤の種類によっては得られた乳化重合物をガラスやプラスチック等に塗布する際にはじいたりして塗工性に問題が生じる場合がある。連鎖移動剤は乳化重合中、特にエチレン性不飽和単量体が乳化重合容器に供給されている間は連続的に供給される。供給の方法は単独または適当な溶媒に溶解された状態でポンプなどで乳化重合機内に添加されたり、エチレン製不飽和単量体に予め混合された状態で連続的に乳化重合機内に供給される。

20

【0014】

本発明においては、アクリル酸系単量体、スチレン系単量体、およびジエン系単量体より選ばれた少なくとも1種以上のエチレン性不飽和単量体の乳化重合に際して上記PVAを保護コロイドとして用い、連鎖移動剤を連続的に供給するが、その他には特に制限はなく、水、保護コロイドおよび重合開始剤、開始助剤などの存在下で、エチレン性不飽和単量体を一括、分割あるいは連続的に添加して加熱、攪拌するなどの通常行われている方法で行われる。変性PVAの使用量は要求される性能によって異なるが、一般的には乳化重合系の全体に対して2~6重量%程度であることが望ましい。また、乳化重合を行うに際し、本発明の効果を損なわない範囲でノニオン系、アニオン系の界面活性剤、アルリルアミド系、ポリアクリル酸系、澱粉系、セルロース系等の乳化剤、保護コロイド等を併用させても良い。

30

【0015】

さらに、フタル酸エステル、燐酸エステル等の可塑剤や、炭酸ソーダ、酢酸ソーダ等のpH調整剤、消泡剤等の添加も可能である。

【0016】

40

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0017】

なお、得られた乳化重合物の評価は以下の方法で行った。

1. 固形分濃度

乳化重合物を105で16時間乾燥して固体分重量を測定し、全乳化重合物重量に対する百分率で濃度を求めた。

2. 粘度

乳化重合物の粘度をB型粘度計を用いて、30、10回転/分の条件下で測定した。

3. 平均粒子径

遠心沈降式粒度分布測定機にて平均粒子径を測定した。

50

4. 重合安定性

乳化重合物を100メッシュの金網でろ過し、金網上に残留した凝固物の乾燥重量を測定し、次式により凝固率(%)を算出した。この凝固率(%)が小さいほど、重合安定性が良いことを示すものである。

$$\text{凝固率} = (\text{凝固物の固体分重量} / \text{乳化重合物中の全ポリマー重量}) \times 100$$

5. 機械的安定性

マーロン式試験機を用いて、乳化重合物50gに荷重10kg、試験時間15分間の測定条件下で機械的付加を与えた後、80メッシュの金網でろ過し、金網上に残留した凝固物の固体分重量を測定して次式により凝固率を求めた。この凝固率(%)が小さいほど、機械的安定性が良いことを示すものである。なお、重合中に凝集物が発生したサンプルについては機械的安定性の試験を行わなかった。
10

$$\text{凝固率} = [\text{凝固物の固体分重量} / (50 \times \text{乳化重合物の固体分濃度})] \times 100$$

6. 安定性の総合評価

上記の安定性の評価に基づいて下記の評価基準により安定性の総合評価を行った。

○：重合安定性に問題はなく、乳化重合物の機械的安定性に優れる。

×：重合安定性または乳化重合物の機械的安定性に問題が生じる。

××：重合を完結できない。

【0018】

実施例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入口を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水300重量部と鹼化度が98モル%で20における4%水溶液粘度が6.5mPa·sのPVA22.1重量部と鹼化度が80モル%で20における4%水溶液粘度が2.4mPa·sのPVA0.2重量部とを添加して、加熱攪拌を行い、PVAを溶解した。その後、重合機内温度を70にして、過硫酸アンモニウム0.5重量部を添加した。次に、メタクリル酸メチル110重量部、アクリル酸-2-エチルヘキシル110重量部、連鎖移動剤n-ドデシルメルカプタン0.7重量部の混合物を3時間かけて連続的に添加した。連続添加終了後、過硫酸アンモニウム0.05重量部を追加して1時間熟成反応を行い、重合を完結した。乳化重合は円滑に安定して進行し、しかも表1に示すように機械的安定性の優れた乳化重合物が得られた。
20

【0019】

実施例2

実施例1のPVA(A)およびPVA(B)に代えて、鹼化度が95モル%で20における4%水溶液粘度が2.7mPa·sのPVA9重量部、鹼化度が88モル%で20における4%水溶液粘度が3.6mPa·sのPVA1重量部を使用した以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。重合は円滑に安定して進行し、得られた乳化重合物の機械的安定性も表1に示すように良好であった。
30

【0020】

実施例3

実施例1のPVA(B)に代えて鹼化度が65モル%で20における4%水溶液粘度が2.0mPa·sのPVAを用い、エチレン性不飽和单量体をアクリル酸n-ブチル180重量部、スチレン180重量部にした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。重合は円滑に安定して進行し、得られた乳化重合物の機械的安定性も表1に示すように良好であった。
40

【0021】

比較例1

実施例1で使用したPVA(A)およびPVA(B)に代えてケン化度が98モル%で20における4%水溶液粘度が6.5のPVAを使用した以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。重合途中で凝集物が発生して、重合を完結することができなかった。

【0022】

比較例2

10

20

30

40

50

実施例 1 で使用した連鎖移動剤を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして乳化重合を行った。重合安定性が悪く凝集物が発生した。

【0023】

比較例 3

実施例 1 で使用した連鎖移動剤を重合初期に一括して添加したこと以外は実施例 1 と同様にして乳化重合を行った。重合途中で凝集物が発生して、重合を完結することができなかった。

【0024】

比較例 4

実施例 1 で使用した PVA (A) の代わりにケン化度が 8.8 モル%、2.0 における 4 % 水溶液粘度が 2.6 mPa・s のものを使用した以外は実施例 1 と同様にして乳化重合を行った。重合途中で凝集物が発生して重合を完結することができなかった。

10

【0025】

比較例 5

実施例 1 で使用した PVA (B) の量を 0.2 重量部から 0.01 重量部に減らした以外は実施例 1 と同様にして乳化重合を行った。重合安定性が悪く、凝集物が発生した。

【0026】

比較例 6

実施例 1 で使用した PVA (A) の代わりに、ケン化度 9.8 モル%、2.0 での 4 % 水溶液粘度が 3.1 mPa・s の PVA を用いた以外は実施例 1 と同様にして乳化重合を行った。重合は円滑に進行したが、得られた乳化重合物の機械的安定性が悪かった。

20

【0027】

比較例 7

実施例 1 で使用した変性 PVA に代えて、アニオン性界面活性剤 NEWCOL 707SF (日本乳化剤(株)製) を 3 重量部用いた他は実施例 1 と同様にして乳化重合を行った。重合は円滑に進行したが、得られた乳化重合物の機械的安定性が悪かった。

【0028】

【表 1】

	固形分濃度 [%]	粘度 [mPa・s]	平均粒子径 [μm]	重合安定性 (凝固率) [%]	機械的安定性 [%]	安定性の総合評価
実施例	1	44.7	3200	0.0	0.0	○
	2	44.8	16700	0.0	0.0	○
	3	44.6	2900	0.0	0.0	○
比較例	1	-	-	凝集物発生	-	× ×
	2	44.8	25000	0.68	12.5	-
	3	-	-	凝集物発生	-	× ×
	4	-	-	凝集物発生	-	× ×
	5	44.2	5200	0.45	10.2	-
	6	44.7	1200	0.33	0.0	35.2
	7	43.5	22	0.15	0.0	51.2

30

【0029】

【発明の効果】

本発明の方法でアクリル酸系単量体、スチレン系単量体、ジエン系単量体のより選ばれた少なくとも 1 種類以上のエチレン性不飽和単量体を乳化重合することにより、乳化重合が

40

50

円滑に安定して進行し、かつ、得られる乳化重合物の粒子表面にはPVA保護コロイド層が形成されるため、機械的安定性に優れた乳化重合物を得ることが可能である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-263849(JP,A)
特開平10-060055(JP,A)
特開平07-138306(JP,A)
特開平04-224811(JP,A)
特開平08-325312(JP,A)
特開平07-179510(JP,A)
特開昭55-131001(JP,A)
特開昭60-190404(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00- 2/60
C08F 12/00- 36/22
C08L 1/00-101/16