

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6502920号

(P6502920)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl. F I
CO8J 3/16 (2006.01) CO8J 3/16 CER
CO8F 279/02 (2006.01) CO8J 3/16 CEZ
CO8F 279/02

請求項の数 17 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-510200 (P2016-510200)	(73) 特許権者	000000941
(86) (22) 出願日	平成27年3月6日 (2015.3.6)		株式会社カネカ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/056728		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(87) 国際公開番号	W02015/146549	(74) 代理人	110002837
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015.10.1)		特許業務法人アスフィ国際特許事務所
審査請求日	平成29年12月18日 (2017.12.18)	(74) 代理人	100075409
(31) 優先権主張番号	特願2014-64265 (P2014-64265)		弁理士 植木 久一
(32) 優先日	平成26年3月26日 (2014.3.26)	(74) 代理人	100129757
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 植木 久彦
(31) 優先権主張番号	特願2014-110592 (P2014-110592)	(74) 代理人	100115082
(32) 優先日	平成26年5月28日 (2014.5.28)		弁理士 菅河 忠志
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法、乳化重合ラテックス凝集体、及び乳化重合ラテックス凝集粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

増粘剤を含む乳化重合ラテックスを凝固剤溶液に流出する凝固工程を含み、
前記乳化重合ラテックスのポリマー固形分 100 重量部に対し、前記増粘剤 0.01 ～
3.0 重量部が前記乳化重合ラテックス中に含まれ、
前記増粘剤が、非イオン性水溶性高分子であることを特徴とする乳化重合ラテックス凝
集粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記乳化重合ラテックスの 25℃における粘度が 10 mPa・s 以上である請求項 1 に
記載の製造方法。

【請求項 3】

前記増粘剤を含む前記乳化重合ラテックスまたは前記 25℃における粘度 10 mPa・
s 以上を有する前記乳化重合ラテックスが軟凝集体を形成する請求項 1 又は 2 に記載の製
造方法。

【請求項 4】

前記乳化重合ラテックスをノズルから流出させる方法であり、このノズル出口の横断面
内におけるノズル内周から最深部までの深さが 2 mm 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか
1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記ノズルが、流出部内径が 4 mm 以下 1 mm 以上の円管型ノズル、あるいは長径が 3

0.0 mm以下4 mm以上、短径が4 mm以下1 mm以上の扁平型断面の出口を有するノズルである請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】

前記ノズルから流出した乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液中、ノズル出口から遠ざけつつ凝固させる請求項4または5に記載の製造方法。

【請求項7】

凝固剤溶液に流れを起こし、この流れ方向の±90°以内となる方向に前記乳化重合ラテックスを流出するノズルの出口を向け、かつノズル出口での乳化重合ラテックスの線速度を0.3～2 m/sにし、凝固剤溶液中で乳化重合ラテックスを異形状に凝固させる請求項4～6のいずれか1項に記載の製造方法。

10

【請求項8】

前記乳化重合ラテックス中のポリマーの体積平均粒子径が0.05～0.5 μmである請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】

前記乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度が10～40重量%である請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】

前記増粘剤が、60万～800万の粘度平均分子量を有する請求項1～9のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項11】

20

前記凝固剤溶液が、一価の無機酸、一価の無機酸の塩、二価の無機酸、二価の無機酸の塩、三価の無機酸、及び三価の無機酸の塩から選択される1種以上の物質を含む水溶液である請求項1～10のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項12】

前記増粘剤が、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、及びポリジメチルアミノエチルメタクリレートからなる群より選択される1種以上である請求項1～11のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項13】

30

前記乳化重合ラテックスが、

ブタジエン50～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、ブタジエンおよび芳香族ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー0～10重量%ならびに多官能性モノマー0～5重量%を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下のゴムラテックスの固形分50～95重量部に、

メタクリル酸エステル10～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%ならびにメタクリル酸エステル、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる単量体混合物5～50重量部をグラフト重合することにより得られる請求項1～12のいずれか1項に記載の製造方法。

40

【請求項14】

乳化重合ラテックス粒子の凝固凝集物であり、前記ラテックス粒子間を非イオン性水溶性高分子が架橋している、異形状の乳化重合ラテックス凝集体。

【請求項15】

平均の大きさが0.01～100 cm³である請求項14に記載の異形状の乳化重合ラテックス凝集体。

【請求項16】

請求項1～13のいずれか1項に記載の製造方法で得られた凝固剤溶液中の凝固体を破碎する工程と、破碎された混合物を1～60分間、60～100℃に保つ工程とを有する乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法。

50

【請求項 17】

乳化重合ラテックス粒子の凝固凝集物であり、前記ラテックス粒子間を非イオン性水溶性高分子が架橋しており、嵩比重が 0.35 g/cm^3 以上、体積粒子径分布において $50 \mu\text{m}$ 以下となる体積累積頻度が 10% 以下、 $1000 \mu\text{m}$ 超となる体積累積頻度が 20% 以下である乳化重合ラテックス凝集粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法、乳化重合ラテックス凝集体、及び乳化重合ラテックス凝集粒子（ポリマー凝集粒子ともいう）に関し、さらに詳しくは、粗

10

【背景技術】

【0002】

乳化重合により製造された高分子ラテックスから目的のグラフト共重合体を回収するためには、通常、高分子ラテックスを凝集させて回収する造粒操作が必要である。造粒操作では、粉体特性（粒子径分布、微粉子量、粗粒子量等）の優れた凝集体を、安定して大量に生産することが求められる。粉体特性の優れた凝集体が得られれば、凝集体に起因する

20

【0003】

ここで、従来の一般的な乳化重合ラテックスの凝集粒子の製造方法の問題点を説明する。従来の方法では、グラフト共重合体は、乳化重合ラテックスに水を加えてポリマー固形分濃度を 10% 以下に調整した後、ポリマーの軟化温度以下の温度で凝固剤を投入することによりポリマー凝集粒子を形成させ、その後ポリマーの軟化温度以上まで加熱してから、脱水工程と乾燥工程を経て粉粒として回収される。しかしながら、この方法では粉粒の形状が不定形となり、かなりの量の微粉末が含まれることになるため、工程上のトラブルが頻発することがある。さらに粉塵の発生により作業環境が悪化する。また、凝集粒子の嵩比重が低下するという課題もあった。

【0004】

30

そのため、気相凝固法や、有機溶媒を用いた液相凝固法（例えば、特許文献1参照。）や液相緩凝析法（例えば、特許文献2参照。）、液相凝集粒子破碎法（例えば、特許文献3参照。）等の新規造粒法が提案されるなど、様々な改良検討がなされてきた。

【0005】

例えば、気相凝固法では、気相中で乳化重合ラテックスを滴下し、これに対して凝固剤溶液を噴霧して凝固させるため、得られる凝固粒子の粒子径にばらつきが生じ、特に微粒子量が多くなってしまうという問題があった。

【0006】

特許文献1には、攪拌下で有機溶媒を含む媒体に乳化重合ラテックスを添加して、球状の重合粒子を製造する技術が提案されている。しかしながら、かかる技術では、重合粒子（例えばコア弾性部分）に有機溶媒が残存してしまい、粉体特性が良好ではなく、また、環境に影響を及ぼす虞があった。

40

【0007】

特許文献2には、攪拌下で、乳化重合ラテックスをそのまま凝固剤溶液と接触させ、緩凝析を行い、さらに凝固剤溶液により凝固させ、球状の凝固粒子を製造する技術が提案されている。しかしながら、かかる技術では、物性に差を生じ得る2種類の凝固剤溶液の組み合わせを見つける必要があり、すなわち凝固時のpH、濃度などを調整することで粒子径を制御するが、微粒子量を低減する場合には、粗粒子量が多く生じるという問題があった。また、含水率も高く、脱水工程を経たとしても所望の特性を有する凝固粒子が得られ

50

難しいという問題があった。

【0008】

特許文献3には、重合ラテックスをそのまま所定ノズルから吐出し、凝固剤溶液と接触させ、グラフト重合体粒子を製造する技術が提案されている。しかしながら、かかる技術では、重合ラテックスの粘度が低くなり、水を取り込みながら高い空隙率を有する緩凝固体となることから、微粒子量が多くなり、嵩比重も低くなるという問題があった。

【0009】

この様に、これまでの技術では、その多大な努力にもかかわらず、生産性、粉体特性、あるいは設備費の面で依然として満足とは言い難く、新たな造粒法の開発が望まれていた。

【0010】

さらに、このような状況を改善する目的で、新たな造粒法として高分子凝集剤を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。この方法は、乳化重合ラテックスに高分子凝集剤であるアニオン性ポリアクリルアミドと無機塩を加え造粒する手法である。しかし、この場合において、乳化重合ラテックスの固形分濃度が10重量%超では、攪拌できにくくなり、適切な凝固粒子を得ることができないことから、良好な凝固粒子を得るためには、重合後ラテックスを多量の水で希釈して固形分濃度を10重量%以下とする必要があり、排水処理の負荷が大きかった。また乳化重合ラテックスの性状によらず、80℃以上という高温でしか造粒操作を実施できないので、エネルギーを多量に消費するという点でも満足できるものではなかった。

さらに、この特許文献4で高分子凝集剤を使用した場合には、60メッシュ（篩目開き250μm）以下の微粉子量が低減するものの、一方で4～20メッシュ（篩目開き4.75mm～0.85mm）を有する粗粒子量が増えてしまうという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開昭52-68285号公報

【特許文献2】特開昭60-217224号公報

【特許文献3】国際公開第01/016196号パンフレット

【特許文献4】特開昭59-84922号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

以上に鑑み、本発明は、従来の塩析等による方法に比べ、体積平均粒子径50μm以下の微粉子量が少なく、体積平均粒子径1000μm超の粗粒子量が少なく、嵩比重が高い等の粉体特性が良好であり、固形分濃度10重量%以上の乳化重合ラテックスの処理が可能である等の生産性に優れる新規な乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法を提案することを課題とする。また、本発明は、乳化重合ラテックス凝集体、乳化重合ラテックス凝集粒子を得ることをも課題として掲げた。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、増粘剤（好ましくは水溶性高分子）を含む乳化重合ラテックスを、ノズル（例えば浸漬ノズル）から流出（好ましくは吐出）させて凝固剤溶液と接触させて異形状（好ましくは、長尺状、液束状、ストランド状、紐状など）の凝固体（凝集体ともいう）を得る凝固工程と、その凝集体を破碎する工程と、破碎工程で得られたスラリー溶液を熱処理する工程を行うことで、効率よく所望の特性を有する乳化重合ラテックス凝集粒子を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

即ち、本発明は以下の通りである。

1) 増粘剤を含む乳化重合ラテックスを凝固剤溶液に流出する凝固工程を含むことを特

10

20

30

40

50

徴とする乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法。

2) 前記乳化重合ラテックスの25℃における粘度が10 mPa・s以上である1)に記載の製造方法。

3) 25℃における粘度が10 mPa・s以上である乳化重合ラテックスを凝固剤溶液に流出する凝固工程を含むことを特徴とする乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法。

4) 前記乳化重合ラテックスのポリマー固形分100重量部に対し、増粘剤0.01～3.0重量部が乳化重合ラテックス中に含まれる1)～3)のいずれか1項に記載の製造方法。

5) 前記乳化重合ラテックスをノズルから流出させる方法であり、このノズル出口の横断面内におけるノズル内周から最深部までの深さが2 mm以下である1)～4)のいずれか1項に記載の製造方法。

10

6) 前記ノズルが、流出部内径が4 mm以下1 mm以上の円管型ノズル、あるいは長径が300 mm以下4 mm以上、短径が4 mm以下1 mm以上の扁平型断面の出口を有するノズルである5)に記載の製造方法。

7) 前記ノズルから流出した乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液中、ノズル出口から遠ざけつつ凝固させる5)または6)に記載の製造方法。

8) 凝固剤溶液に流れを起こし、この流れ方向の±90°以内となる方向に前記乳化重合ラテックスを流出するノズルの出口を向け、かつノズル出口での乳化重合ラテックスの線速度を0.3～2 m/sにし、凝固剤溶液中で乳化重合ラテックスを異形状に凝固させる5)～7)のいずれか1項に記載の製造方法。

20

9) 前記乳化重合ラテックス中のポリマーの体積平均粒子径が0.05～0.5 μmである1)～8)のいずれか1項に記載の製造方法。

10) 前記乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度が10～40重量%である1)～9)のいずれか1項に記載の製造方法。

11) 前記増粘剤が、60万～800万の粘度平均分子量を有する1)、2)、4)～10)のいずれか1項に記載の製造方法。

12) 前記凝固剤溶液が、一価の無機酸、一価の無機酸の塩、二価の無機酸、二価の無機酸の塩、三価の無機酸、及び三価の無機酸の塩から選択される1種以上の物質を含む水溶液である1)～11)のいずれか1項に記載の製造方法。

13) 前記増粘剤が、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、及びポリジメチルアミノエチルメタクリレートからなる群より選択される1種以上である1)、2)、4)～12)のいずれか1項に記載の製造方法。

30

14) 前記乳化重合ラテックスが、

ブタジエン50～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、ブタジエンおよび芳香族ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー0～10重量%ならびに多官能性モノマー0～5重量%を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下のゴムラテックスの固形分50～95重量部に、

メタクリル酸エステル10～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%ならびにメタクリル酸エステル、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる単量体混合物5～50重量部をグラフト重合することにより得られる1)～13)のいずれか1項に記載の製造方法。

40

15) 増粘剤を含む乳化重合ラテックスを凝固剤溶液に流出することによって得られる異形状の乳化重合ラテックス凝集体。

16) 平均の大きさが0.01～100 cm³である15)に記載の異形状の乳化重合ラテックス凝集体。

17) 1)～14)のいずれか1項に記載の製造方法で得られた凝固剤溶液中の凝固体を破碎する工程と、破碎された混合物を1～60分間、60～100℃に保つ工程とを有

50

する乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法。

18) 嵩比重が 0.35 g/cm^3 以上、体積粒子径分布において $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下となる体積累積頻度が 10% 以下、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 超となる体積累積頻度が 2.0% 以下である17)に記載の製造方法により得られる乳化重合ラテックス凝集粒子。

【発明の効果】

【0015】

本発明の乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法によれば、従来の塩析等による方法に比べ、体積平均粒子径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉子および体積平均粒子径 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 超の粗粒子の量が少なく、嵩比重が高い乳化重合ラテックスの凝集粒子を生産性良く製造することができる。また、本発明の製造方法では必ずしも有機溶媒を使用する必要がなく、比較的簡便な設備により安定的に大量の前記凝集粒子を生産することができる。さらに、本発明の製造方法で得られた乳化重合ラテックス凝集粒子は、塩化ビニル樹脂などの改質剤（特に耐衝撃性改良剤）として好ましい粉体特性を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の製造方法の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の乳化重合ラテックス凝集粒子を得るための破碎ポンプの側面断面概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、増粘剤を含む乳化重合ラテックス又は所定の粘度を有する乳化重合ラテックスを凝固剤溶液に流出する凝固工程を含む乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法である。当該製造方法は、従来に比べて高い粘度を有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液に流出させ、得られた凝固体を粉碎することにより、微粉子量、粗粒子量がともに少なく、嵩比重が高い乳化重合ラテックス凝集粒子を調製するものである。

本発明において、乳化重合ラテックスは、例えば乳化重合によりコアシェルグラフト共重合体等を調製した重合反応液をそのまま用い、これに増粘剤を添加したものであってもよい。

本発明の特徴は、（１）乳化重合ラテックスに増粘剤を添加する又は乳化重合ラテックスの粘度を高くする点、（２）当該乳化重合ラテックスを所定のノズルから押し出して凝固剤溶液中で凝固する点、（３）得られた凝固体の乳化重合ラテックス凝集体を破碎し、乳化重合ラテックス凝集粒子の粒子径（特に $1000\text{ }\mu\text{m}$ 超の粗大粒子径）を調節する点にある。

【0018】

本発明における乳化重合ラテックスの凝集粒子（重合体粒子）は、特に制限されるものではないが、（１）ブタジエン $50\sim100$ 重量％、芳香族ビニルモノマー $0\sim40$ 重量％、ブタジエンおよび芳香族ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー $0\sim10$ 重量％ならびに多官能性モノマー $0\sim5$ 重量％を重合してなり、ガラス転移温度が $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下のゴムラテックスの固形分 $50\sim95$ 重量部に、メタクリル酸エステル $10\sim100$ 重量％、芳香族ビニルモノマー $0\sim90$ 重量％、シアン化ビニルモノマー $0\sim25$ 重量％ならびにメタクリル酸エステル、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー $0\sim20$ 重量％からなる単量体混合物 $5\sim50$ 重量部をグラフト重合することにより得られる重合体ラテックス、（２）アクリル酸エステル $50\sim100$ 重量％、芳香族ビニルモノマー $0\sim40$ 重量％、これらと共重合可能なビニルモノマー $0\sim10$ 重量％ならびに多官能性モノマー $0\sim5$ 重量％を重合してなり、ガラス転移温度が $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下のゴムラテックスの固形分 $50\sim95$ 重量部に、メタクリル酸エステル $10\sim100$ 重量％、芳香族ビニルモノマー $0\sim90$ 重量％、シアン化ビニルモノマー $0\sim25$ 重量％ならびにメタクリル酸エステル、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー $0\sim20$ 重量％からなる単量体混合物 $5\sim50$ 重量部をグラフト重合することにより得られる重合体ラテックス、（３）メタクリル酸メチル $50\sim$

95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸エステル5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重量部をまず乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、メタクリル酸メチル20～80重量%、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を、合計量が100重量部になるように重合することにより得られる重合体ラテックス、の何れかが、後述する理由により好適に使用され得る。

上記(1)～(3)に記載した乳化重合ラテックスの重合体粒子の一般的な製造方法は、例えば、特開平2-269755号公報、特開平8-217817号公報に詳細に記述されている。しかしながら、上記製造方法は、これに限定されるものではない。

10

【0019】

上記(1)～(3)の重合体粒子は、熱可塑性樹脂の品質改良剤（特に耐衝撃性改良剤）として広範に用いられており、本発明の製造方法により高品質な凝集粒子を比較的容易に得ることができる。しかしながら、本発明で用いることのできる乳化重合ラテックスの重合体粒子は、これらに限定されるものではなく、例えば、次のモノマー群から選ばれた1種または2種以上のモノマーを主とする単量体組成物を共重合またはグラフト重合させた重合体粒子の単独または混合物からなるラテックス重合体粒子を用いることも可能である。

【0020】

20

上記モノマー群としては、例えば、1)メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数が1以上10以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類（アクリル酸エステル）、2)メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の炭素数が1以上10以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類（メタクリル酸エステル）、3)スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン等のビニルアレーン類（芳香族ビニルモノマー）、4)アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸類、5)アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアニド類（シアニド化ビニルモノマー）、6)塩化ビニル、臭化ビニル、クロロブレン等のハロゲン化ビニル類、7)酢酸ビニル、8)エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブチレン等のアルケン類、9)アリルメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、モノエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタクリレート等の多官能性モノマーが例示される。

30

【0021】

前記重合体粒子の体積平均粒子径には特に制限はないが、通常の乳化重合で得られる乳化重合ラテックス中のポリマーの体積平均粒子径は0.05～0.5 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.06～0.3 μ m、さらに好ましくは0.07～0.2 μ mである。なお、前記重合体粒子の体積平均粒子径は、例えば、MICROTRAC UP A（日機装株式会社製）を用いることにより測定することができる。

40

【0022】

本発明で用いる乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度は、本発明の目的が達成される限り特に制限はないが、通常10～40重量%が好ましく、25～40重量%がより好ましい。乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度が、10重量%よりも低い場合は、乳化重合ラテックス凝集粒子の嵩比重が低下する。前記ポリマー固形分濃度が40重量%を超えると、乳化重合ラテックスをノズルから円滑に流出させることが困難となる虞がある。なお、乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度の測定は、ラテックス0.5gを120℃の熱風対流型乾燥機に3時間入れて水分を蒸発させ、乾燥前のラテックス重量と乾燥後のポリマー重量から乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度を算出することにより行うことができる。本明細書において、ポリマー固形分濃度は、乳化重合ラテックス中の乳

50

化重合体の固形分濃度に相当するものである。

【0023】

前記乳化重合ラテックスの25℃における粘度は、10mPa・s以上であることが好ましく、より好ましくは15mPa・s以上、さらに好ましくは20mPa・s以上であり、100mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは50mPa・s以下、さらに好ましくは30mPa・s以下である。

25℃における粘度が10mPa・s未満である場合、凝固剤溶液に流出される乳化重合ラテックスが個々の球状として流出されやすくなり、微粉子量が多くなる。一方、25℃における粘度が100mPa・s超である場合、乳化重合ラテックスがノズルから排出され難くなり、ノズルが詰まりやすくなり、凝固剤溶液中で連続して流出させることが困難となる。

10

前記粘度は、25℃における対象乳化重合ラテックスに対してキャノン・フェンスケ、キャノン・フェンスケ逆流形、ウペローデ等の粘度計を用いて算出することができる。参考として、蒸留水の25℃における粘度は、0.8899mPa・sである。

【0024】

本発明では、乳化重合ラテックスに増粘剤を水溶液あるいは粉体等で加えることができるが、水溶液で加えるのが操作上簡便であることから好ましい。増粘剤水溶液の濃度には特に制限はないが、通常、0.01～10重量%であることが好ましい。水溶液濃度が、0.01重量%よりも低い場合は所定量の増粘剤を加えるために多量の水溶液を使用する必要があり、逆に水溶液濃度が10重量%よりも高い場合は、増粘剤水溶液の粘度が高くなるため取り扱いが困難となる傾向がある。

20

【0025】

本発明で用いる増粘剤は、公知のものが適宜使用でき、特に水溶性高分子が好ましい。水溶性高分子としては、例えば非イオン性水溶性高分子、アニオン性水溶性高分子、カチオン性水溶性高分子、両性水溶性高分子などを挙げることができる。

水溶性高分子としては、非イオン性水溶性高分子が好ましく、具体的にはポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート等を挙げることができる。本発明で用いられる水溶性高分子としては、ポリエチレンオキシド、メチルセルロースが特に好ましい。

30

【0026】

前記乳化重合ラテックスは、粘度平均分子量60万～800万の増粘剤を所定量含有するものであってもよい。

増粘剤（例えばポリエチレンオキシド）の分子量は特に制限されないが、粘度平均分子量が60万～800万であることが好ましく、更には150万～500万であることがより好ましい。粘度平均分子量が60万よりも低い場合は、乳化重合ラテックスにポリエチレンオキシドを添加しても軟凝集状態が形成されず、本発明の目的を達成できない場合がある。一方、粘度平均分子量が800万よりも高い場合は、乳化重合ラテックスにポリエチレンオキシドを添加した時の粘度上昇が激しくなり、攪拌混合操作が困難となる場合がある。ここで、乳化重合ラテックスの軟凝集状態とは、例えばポリエチレンオキシド分子鎖がラテックス粒子間を架橋することにより系の粘度が上昇した状態であり、ポリエチレンオキシドを添加する前の乳化重合ラテックスの粘度が上昇した状態を意味する。なお、ポリエチレンオキシドの粘度平均分子量は、ベンゼン溶媒中、20℃の条件で測定することができる。

40

【0027】

ポリエチレンオキシドは、エチレンオキシドを重合して得られるエチレンオキシド単位を有する高分子化合物であればよく、例えば、ポリエチレンオキシド、高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオ

50

キシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキシド付加物、油脂のエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物などを用いることができる。

【0028】

また、増粘剤の添加方法には特に制限はなく、所定量の増粘剤を前記ラテックスに一括して添加することができ、分割して添加することができ、あるいは連続的に添加することができる。

【0029】

増粘剤を溶液として使用する場合、溶液中の増粘剤の濃度は、乳化重合ラテックスが上記の粘度を発現する限り、特に限定されないが、例えば0.1重量%以上、10重量%以下程度である。

【0030】

増粘剤の添加量（固形分基準）は、乳化重合ラテックスのポリマー固形分100重量部に対し、0.01～3.0重量部（100～3000ppm）が好ましく、0.015～0.05重量部（150～500ppm）がより好ましい。増粘剤の添加量が0.01重量部よりも少ない場合は、軟凝集状の形成が起こりにくくなる傾向にあり、また、その後の造粒挙動で微粒子量が増加する傾向にある。一方、増粘剤の添加量が3.0重量部よりも多い場合は、ノズルから吐出した乳化重合ラテックスの粘度が高く、凝集速度が遅くなる傾向があり、凝固槽での滞留時間を長く要する必要がある。また、未凝集ラテックスとなる場合があり、製造コストの高騰の面でも好ましくない。

【0031】

本発明に用いることのできる凝固剤としては、該乳化重合ラテックスを凝析・凝固し得る性質を有する無機酸（塩）および／または有機酸（塩）の水溶液であれば良い。

【0032】

前記凝固剤溶液は、一価の無機酸、一価の無機酸の塩、二価の無機酸、二価の無機酸の塩、三価の無機酸、三価の無機酸の塩などから選択される1種以上の物質を含む水溶液であることが好適である。一価の無機酸としては、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸などのハロゲン酸、硝酸などが含まれる。二価の無機酸としては、硫酸などが挙げられる。三価の無機酸としては、リン酸などが例示できる。これら酸と塩を形成し得るカチオン性元素または分子としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属（特に鉄、亜鉛）、アルミニウムなどの第13族の金属、アンモニウムなどが含まれる。

【0033】

前記凝固剤溶液は、一価の有機酸、一価の有機酸塩、二価の有機酸、二価の有機酸塩などから選択される1種以上の物質を含む水溶液であることが好適である。一価の有機酸には、ギ酸、酢酸などが含まれる。一価の有機酸塩としては、ギ酸、酢酸などと、アルカリ金属などとの塩が挙げられる。二価の有機酸には、シュウ酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、酒石酸などが含まれる。二価の有機酸塩は、酢酸、ギ酸などと、アルカリ土類金属などとの塩が例示できる。

【0034】

具体的な前記凝固剤溶液としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムなどのアルカリ金属ハロゲン化物；硫酸カリウム、硫酸ナトリウムなどのアルカリ金属硫酸化物；硫酸アンモニウム；塩化アンモニウム；硝酸ナトリウム、硝酸カリウムなどのアルカリ金属硝酸化物；塩化カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、塩化バリウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバンなどの無機塩類の水溶液、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸類の水溶液、酢酸、ギ酸などの有機酸類およびそれらの水溶液、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カルシウムなどの有機酸塩類の水溶液を単独または2種以上を混合したものを挙げることができる。これらの中でも、塩化

ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化バリウムなどの一価または二価の無機酸の塩の水溶液、塩酸、硫酸などの一価若しくは二価の無機酸の水溶液などが好適に使用できる。前記凝固剤の添加方法には特に制限は無く、一括添加、分割添加、あるいは連続的添加を用いることができる。

【0035】

前記乳化重合ラテックスを凝固剤溶液に流出するには、必要に応じてノズルからラテックスを流出（特に吐出）してもよい。前記乳化重合ラテックスをノズルから流出させると、凝固体を容易に異形状化（たとえば長尺形状化）できる。そのため、微粒子状凝集物をより低減できると共に凝固剤溶液との界面から凝固物の中心までの距離（深さ）を小さくでき、内部の未凝固を防止するのにも有利である。したがってこの凝固物を粒子化の為に粉碎したとしても、粉碎時の微粒子の発生も防止できる。

10

【0036】

前記乳化重合ラテックスを凝固剤溶液に流出する方法は、例えば、（１）乳化重合ラテックスを凝固剤溶液の液面に向けて流出させる方法、（２）乳化重合ラテックスを凝固剤溶液中で流出させる方法等が挙げられる。前記（１）の方法は、例えば、凝固剤溶液を収容する槽の外部に乳化重合ラテックスを収容する容器を設置し、当該容器に開けられた穴から乳化重合ラテックスを凝固剤溶液の液面に向けて流出する方法、凝固剤溶液を収容する槽の外部に乳化重合ラテックスを流出するノズルを設置し、当該ノズルの出口から乳化重合ラテックスを凝固剤溶液の液面に向けて流出する方法等であってもよい。前記（２）の方法は、例えば、凝固剤溶液中に乳化重合ラテックスを流出するためのノズルを設置し、当該ノズルの出口から乳化重合ラテックスを凝固剤溶液中に流出する方法等であってもよい。

20

【0037】

前記ノズル出口の横断面内におけるノズル内周から最深部までの深さは、例えば4 mm以下、好ましくは2.5 mm以下、より好ましくは2 mm以下であり、さらに好ましくは1.8 mm以下、さらにより好ましくは1.6 mm以下、特に好ましくは1.4 mm以下であり、前記ノズル内周から最深部までの深さは、例えば0.1 mm以上であり、好ましくは0.3 mm以上又は0.4 mm以上である。当該最深部は、ノズル出口の横断面又はノズル内径を含む横断面の中心部と同一である。

30

前記深さが4 mm超であると、流出した乳化重合ラテックスが、凝固剤溶液中で十分凝固されず、水分を含んでしまい、凝集粒子の嵩比重が低くなる虞がある。一方で、前記深さが浅い場合には、凝集体が凝固剤溶液の流れにより切断され、連続した凝集体が得られにくくなり、生産性が低下する虞がある。

【0038】

浸漬ノズルの断面積は、例えば0.1 mm²以上、100 mm²以下、好ましくは1 mm²以上、80 mm²以下、より好ましくは2 mm²以上、70 mm²以下、さらに好ましくは4 mm²以上、50 mm²以下である。浸漬ノズルの断面積が大きいと、凝固体の深部が十分凝固できず、嵩比重が低くなる。浸漬ノズルの断面積が小さいと、乳化重合ラテックスがノズルから流出しづらくなり、ノズルが詰まる虞がある。

40

【0039】

前記凝固工程は、前記ノズルから流出した乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液中、ノズル出口から遠ざけつつ凝固させることにより行ってもよい。これは、乳化重合ラテックスの軟凝固体を硬凝集体とするものであり、硬凝集体に要する時間を確保しつつ、この硬凝集体を連続的に調製するものである。当該工程は、後述されるノズル出口の線速度が下記条件を満足すること、凝固剤溶液の流れを起こすこと等により実現可能である。

【0040】

前記凝固工程は、凝固剤溶液に流れを起こし、この流れ方向の±90°以内となる方向に前記乳化重合ラテックスを流出するノズルの出口を向け、かつノズル出口での乳化重合ラテックスの線速度を0.3～2 m/sにし、凝固剤溶液中で乳化重合ラテックスを異方

50

形状に凝固させることにより行ってもよい。

【0041】

前記ラテックスを流出するノズル（好ましくは浸漬ノズル）としては、流出（吐出）部内径が4 mm以下1 mm以上の円管型ノズルあるいは長径が300 mm以下4 mm以上、短径が4 mm以下1 mm以上の扁平型断面の出口を有するノズルが好ましい。上記ノズルは、例えば、乳化重合ラテックス吐出専用に使

用される単管構造型のものや、2重管以上の多重管型で乳化重合ラテックスと凝固剤水溶液をそれぞれの吐出部から吐出できるようなもの等を使用できる。ノズル吐出部の形状は、単に管の側面に穴を開けたものでもよいし、吐出部から出た乳化重合ラテックスを槽内の流れ方向に導くための側管を設けたものでもよい。ノズル（好ましくは浸漬ノズル）は生産規模にあわせて1本または2本以上の任意の本数を設けることができる。このようなノズルは、凝固槽上部から液相内に浸漬する方法や、凝固槽壁面や凝固槽底面から液相内に導入する方法等で設置される。吐出部内径が4 mm以下1 mm以上の円管型ノズルあるいは長径が300 mm以下4 mm以上、短径が4 mm以下1 mm以上の扁平型断面の出口を有するノズルであればよいが、内径4 mm超の円管型ノズルあるいは短径が4 mm超の扁平型断面の出口を有するノズルを使用すると、流出された乳化重合ラテックスが凝固中に水を取り込んでしまい、得られる凝集体の嵩比重が低下する。

10

【0042】

また、ノズル（好ましくは浸漬ノズル）は、凝固剤溶液に流れを起こし、この流れ方向の±90°以内となる方向に前記乳化重合ラテックスのノズルの出口を向けることが適切であり、その吐出方向が凝固槽内の流れと同じ向きになるように設けられることが重要である。

20

本発明において、上記角度は、ノズルが乳化重合ラテックスを流出する方向（乳化重合ラテックス流出方向ベクトル）と、凝固剤溶液の流れ方向（凝固剤溶液流れ方向ベクトル）とを同一平面（例えば凝固剤溶液の液面）に投影した場合、前記乳化重合ラテックス流出方向ベクトルと、前記凝固剤溶液流れ方向ベクトルとがなす角度であり、角度の大きい優角と角度の小さい劣角のうち、劣角に相当するものである。また、上記同一平面は、凝固剤溶液の液面と平行な面であってもよく、上記ベクトルのいずれもがこの平行な面に存在してもよい。上記ベクトルが共に、凝固液の液面と平行な面に存在しない場合には、ノズルから流出した凝固体が合一してしまい、凝固体の生産性を向上することができない。

30

乳化重合ラテックスの流出方向と凝固剤溶液の流れ方向の角度が90°未満であることが好ましく、60°以下であることがより好ましく、30°以下であることがさらに好ましく、10°以下であることが特に好ましい。凝固槽においては、乳化重合ラテックスの吐出方向が凝固剤溶液の流れ方向と平行（すなわち約0°）でノズルが設けられることが最も好ましい。乳化重合ラテックスの吐出方向と凝固剤溶液の流れ方向の角度が大きくなるようにノズルが設けられると、ノズルが閉塞しやすくなり、生成するラテックス凝集体も微細で嵩比重が低いものとなり好ましくない。ノズルが設けられる浸漬深さは凝固槽の形状や攪拌方法によって異なり、特に制限されるものではないが、凝固槽の底面や壁面に近いと付着が見られるため、好ましくない。

なお前記ノズルの出口は、凝固剤溶液の液面よりも上に設けられていてもよく、凝固剤溶液中に設けられていてもよいが、好ましくは浸漬ノズルなどの様にノズル出口が凝固剤溶液中に設けられている。

40

【0043】

凝固工程において乳化重合ラテックスは、このように設けられたノズル（好ましくは浸漬ノズル）から、ノズル出口での乳化重合ラテックスの線速度が通常0.3~2 m/sの速度となるように、好ましくは0.5~2 m/sの速度となるように、より好ましくは0.7~1.5 m/sの速度となるように吐出される。線速度が2 m/sを超えると、ノズル吐出部付近の重合体ラテックスが拡散し、生成する粒子の微細化や嵩比重の低下がみられる場合があるので好ましくない。また、線速度が0.3 m/s未満では、ノズルから安定に乳化重合ラテックスを吐出することが難しくなり、ノズルの閉塞を引き起こす可能性

50

があるので好ましくない。

【0044】

一方、凝固剤はあらかじめ凝固槽内に供給されていてもよいし、乳化重合ラテックスがノズルから吐出されている間に同時に槽内に添加されてもよい。または、乳化重合ラテックスを槽内に導入するノズルに2重管型のものを使用して、重合体ラテックスと凝固剤を同時にそれぞれの吐出部から連続的に供給する方法でもよい。

【0045】

本発明で乳化重合ラテックスをノズルから流出して得られた異形状（例えば液束状、長尺状、連続体状、ストランド状、紐状）の乳化重合ラテックス凝集体とは、ノズルから吐出された乳化重合ラテックスが、微粉になることが少なく、ノズル口径程度のサイズに凝集したものであり、等形状（例えば球状、楕円状、立方体状）以外の上記形状を有するものを表す。

【0046】

以上のようにして得られる異形状の乳化重合ラテックス凝集体は、平均の大きさが0.01～100 cm³であることが好ましく、より好ましくは0.1～5 cm³である。

【0047】

また、前記乳化重合ラテックスを凝固剤溶液以外の媒体中に流出してもよい。すなわち本発明の技術は、他の方法、すなわち気相凝固法や緩凝析法（例えば、特許文献2参照。）等にも使用されてもよい。

【0048】

本発明は、前記製造方法で得られた凝固剤溶液中の凝固体を破碎する工程と、破碎された混合物を1～60分間、60～100℃に保つ工程とを有する乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法を別態様として含むものである。

【0049】

本発明では、得られた乳化重合ラテックス凝集体を整粒化する破碎工程を、凝固工程後に行うことが好ましい。この破碎工程では、主に粗粒子のみを選択的に破碎して、微粒子を粉碎しないことが好ましい。具体的には、体積平均粒子径1000 μm超の粗粒子を選択的に粉碎し、体積平均粒子径50 μm以下の微粒子をほとんど破碎しないことが好ましい。この条件で凝集体を破碎することによって、粒径分布を制御することができる。その結果、得られる乳化重合ラテックス凝集粒子を、粉体特性の優れた粒子、すなわち嵩比重が高く、粗粒子量と微粒子量がともに少ない粒子とすることができる。このように凝集体を破碎する方法としては、スタティックミキサー、インラインミキサー等の湿式破碎ポンプ等の、公知の破碎装置を使用して破碎することができるが、一定の粒径以上の粒子を主に破碎することが好ましい。破碎機として、例えば、図2に示すハスクバーナ・ゼノア（株）製ディスインテグレータあるいは三和ハイドロテック（株）製スキャッターを使用することが好ましい。

図2に示す破碎機は、ケーシング本体1の内部で回転軸2を中心として回転するインペラ3と、回転軸2の先端に取り付けられてケーシング本体1の吸込路4側でインペラ3と一体に回転する破碎羽根車5と、ケーシング本体1の吸込路4内にボルトで固定された中間ケース6と、この中間ケース6の内周面側に破碎羽根車5の背面との間にわずかな隙間を形成して固定された格子状固定刃7とから主に構成されている。インペラ3はスラリー送液用のインペラであり、必ずしも必要ではなく、使用する場合でも、スラリーの破碎に影響のない形状のものをを用いるのが好ましい。このような破碎機を使用することによって、スラリー溶液中の体積平均粒子径50 μm以下の微粒子をほとんど破碎せずに、体積平均粒子径1000 μm以上の粗粒子を選択的に破碎することができる。なお、ポリマー凝集粒子の体積平均粒子径は、レーザ回析／散乱式粒子径分布測定装置LA-950（株式会社堀場製作所製）を用いることにより測定することができる。

【0050】

破碎する工程での破碎羽根車の回転数は、例えば100～3000 rpmであり、格子状固定刃の目開きは、例えば0.1 mm～5 mm程度であってもよい。これらの条件下で

、0.1分～30分程、凝固体含有溶液を循環する等して破碎を繰り返してもよい。凝固体を破碎した後、ポリマー凝集粒子を得ることができる。

【0051】

本発明では、ポリマー凝集粒子を熱処理することにより、凝集粒子内のポリマー粒子間の融着を促進させることが好ましい。熱処理の温度は特に上限はないが、通常、120℃以下であり、好ましくは60～100℃、より好ましくは65～95℃、さらに好ましくは70～90℃である。熱処理時間は、例えば1～60分間であり、好ましくは5～50分間である。これら条件により、ポリマー凝集粒子の機械的強度が増すとともにポリマー凝集粒子の含水率が低下する。また、加熱処理を実施するにあたり、加熱中および乾燥時（後）の粒子間凝集を抑制するため加熱処理前に、凝集体100重量部に対して、硬質非弾性重合体ラテックス（固形分基準）を0.5～3重量部を添加することが好ましい。粒子間融着防止処理をおこなった後は、常法に従って、脱水および乾燥操作を行えば本発明による乳化重合ラテックスの凝集粒子が回収できる。

10

【0052】

硬質非弾性重合体としては、例えば、ブタジエン等のゴム弾性体を形成し得るモノマーの量が少なく（例えば、重合体全体の30重量%以下、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下、特に好ましくは0重量%）、これ以外のモノマーを重合させたものが使用できる。ゴム弾性体を形成しないモノマーとしては、例えば、1）メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の炭素数が10以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類、2）スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン等のビニルアレーン類、アクリロニトリル等のビニルシアン類、3）1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、モノエチレンジグリコールジメタクリレート、テトラエチレンジグリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタクリレート等の多官能性モノマーが例示される。これらモノマーは、単独でまたは適宜組み合わせて使用できる。

20

【0053】

前記乳化重合ラテックス凝集粒子の嵩比重は、例えば、0.35 g/cm³以上であり、好ましくは0.36 g/cm³以上である。

【0054】

乳化重合ラテックス凝集粒子の体積粒子径分布において50 μ m以下となる体積累積頻度は、10%以下であることが好ましく、より好ましくは9%以下、さらに好ましくは8.5%以下である。

30

乳化重合ラテックス凝集粒子の体積粒子径分布において1000 μ m超となる体積累積頻度は、2.0%以下であることが好ましく、より好ましくは1.9%以下である。

【0055】

乳化重合ラテックス凝集粒子の含水率は、例えば15～30%であり、好ましくは20～25%である。

【0056】

本発明の製造方法で得られた乳化重合ラテックス凝集粒子は、従来の塩析等による方法に比べ、体積平均粒子径50 μ m以下の微粒子および体積平均粒子径1000 μ m超の粗粒子の量がともに少なく、嵩比重が高い為、塩化ビニル樹脂などの改質剤（特に耐衝撃性改良剤）として好ましい粉体特性を有するものである。また、本発明の製造方法で得られた乳化重合ラテックス凝集粒子は、塩化ビニル樹脂などのポリマーとブレンドし成形加工した際、分散性が優れている特徴も有するものである。さらに、本発明の製造方法によれば、含水率が低い乳化重合ラテックス凝集粒子を得ることもできる。

40

【0057】

本願は、2014年3月26日に出願された日本国特許出願第2014-64265号及び2014年5月28日に出願された日本国特許出願第2014-110592号に基づく優先権の利益を主張するものである。2014年3月26日に出願された日本国特許

50

出願第2014-64265号及び2014年5月28日に出願された日本国特許出願第2014-110592号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

【実施例】

【0058】

次に本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0059】

(乳化重合ラテックス凝集粒子(ポリマー凝集粒子)の脱水後含水率の測定)

実施例、および比較例で得られたポリマー凝集粒子スラリー100g(固形分濃度:約14重量%)をアスピレーターで3分間吸引ろ過した後、脱水樹脂を回収し、100℃熱風対流型乾燥機に12時間入れて水分を蒸発させ、乾燥前の脱水直後樹脂重量をWw、乾燥後樹脂重量をWdとし、下記式1から求めた。

脱水後含水率(%) = $[(Ww - Wd) / Ww] \times 100$ (式1)

なお、実施例で得られたポリマー凝集粒子の含水率は、20~25%であった。

【0060】

(体積累積頻度に基づいた粒度分布の測定)

実施例、比較例で得られたポリマー凝集粒子懸濁液の粒子径分布を、レーザ回析/散乱式粒子径分布測定装置LA-950(株式会社堀場製作所製)で測定し、体積平均粒子径50μm以下および1000μm超の粒子の体積累積頻度%から粒度分布を求めた。

【0061】

(嵩比重の測定)

得られた乳化重合ラテックス凝集粒子の嵩比重は、嵩比重測定装置(蔵持科学器械製作所製JIS K-6720型)を用いて測定した。

【0062】

(乳化重合ラテックスの25℃における粘度の測定)

得られた乳化重合ラテックスの25℃における粘度は、ブルックフィールド粘度計(東機産業製BL2型)で測定した。

【0063】

以下、実施例、および比較例の中で用いる部および%は、それぞれ重量部および重量%を示す。また、実施例、および比較例の中で用いる平均粒子径は体積平均粒子径を示す。

【0064】

(実施例1)

乳化重合ラテックスの製造

ジエン系ゴム重合体(R-1)の製造

100Lの重合機(攪拌機付耐圧反応容器)に、脱イオン水200部を仕込み、重合機内を脱気し、窒素置換した後に攪拌を開始し、オレイン酸ナトリウム2.5部、硫酸第一鉄($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)0.002部、エチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAという)・2Na塩0.01部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン100部、ジビニルベンゼン0.5部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド0.1部を仕込んだ。

40℃で10時間重合させ、その後60℃で4時間保持した後、重合転化率98%、平均粒子径0.08μm、固形分濃度32.5%のジエン系ゴムラテックスを得た。

【0065】

グラフト重合体(G-1)の製造

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、前記ジエン系ゴムラテックス固形分70部、水50部、硫酸第一鉄($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)0.004部、EDTA・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.1部を混合したのち、昇温して混合物の内温を60℃にした。その後、メチルメタクリレート22部、スチレン3部、ブチルアクリレート5部およびクメンハイドロパーオキシド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、更に1時

10

20

30

40

50

間重合を続けた後、終了させ平均粒子径 $0.23\mu\text{m}$ の乳化重合ラテックスを得た。

【0066】

硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）の製造

脱イオン水200部、オレイン酸ナトリウム0.3部、硫酸第一鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）0.002部、エチレンジアミン4酢酸・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部を100Lの重合機（攪拌機付耐圧反応容器）に入れ攪拌しながら、 70°C に昇温したのち、メチルメタクリレート（MMA）45部、スチレン45部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート10部、及びクメンハイドロパーオキサイド0.3部の混合液を7時間かけて連続添加した。この間2時間目、4時間目、6時間目にオレイン酸ソーダを各0.3部追加した。単量体混合液の連続添加終了後、更に2時間攪拌を続け、重合転化率99%の硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）を得た。

10

【0067】

凝固工程－凝集体破碎工程－熱処理工程

乳化重合ラテックス1000g（ポリマー固形分100部として350g）を取り、 40°C に調整した（ポリマー固形分濃度は35%）。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万～220万）水溶液17.5g（乳化重合ラテックスのポリマー固形分100部に対するポリエチレンオキシド固形分0.05部）を添加した（乳化重合ラテックスの 25°C における粘度 $23\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）。このポリエチレンオキシドを含有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度 30° となるように設置した内径3mmの円管型の浸漬ノズルから線速度 1.0m/s で連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た（平均の大きさ 0.5cm^3 ）。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ（型式KD80MS）を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固形分濃度約14%のスラリーを得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、 85°C に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集粒子の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

20

【0068】

（実施例2）

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス（平均粒子径 $0.23\mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度35%）を得た。乳化重合ラテックス1000g（ポリマー固形分100部として350g）を取り、 40°C に調整した。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万～220万）水溶液17.5g（乳化重合ラテックスのポリマー固形分100部に対するポリエチレンオキシド固形分0.05部）を添加した（乳化重合ラテックスの 25°C における粘度 $23\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）。このポリエチレンオキシドを含有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度 30° となるように設置した内径5mmの円管型の浸漬ノズルから線速度 1.0m/s で連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ（型式KD80MS）を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固形分濃度約14%のスラリーを得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、 85°C に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集粒子の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

30

40

【0069】

（実施例3）

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス（平均粒子径 $0.23\mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度35%）を得た。乳化重合ラテックス1000g（ポリマー固形分100部として35

50

0 g) を取り、40℃に調整した。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液17.5g(乳化重合ラテックスのポリマー固形分100部に対するポリエチレンオキシド固形分0.05部)を添加した(乳化重合ラテックスの25℃における粘度23mPa・s)。このポリエチレンオキシドを含有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度30°となるように設置した長径10mm×短径3mmの扁平型断面の出口を有する浸漬ノズルから線速度1.0m/sで連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ(型式KD80MS)を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固

10

【0070】

(実施例4)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス(平均粒子径0.23μm、ポリマー固形分濃度35%)を得た。乳化重合ラテックス1000g(ポリマー固形分100部として350g)を取り、40℃に調整した。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液17.5g(乳

20

乳化重合ラテックスのポリマー固形分100部に対するポリエチレンオキシド固形分0.05部)を添加した(乳化重合ラテックスの25℃における粘度23mPa・s)。このポリエチレンオキシドを含有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度30°となるように設置した長径10mm×短径3mmの扁平型断面の出口を有する浸漬ノズルから線速度0.7m/sで連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ(型式KD80MS)を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固

30

形分濃度約14%のスラリーを得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス(P-1)をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、85℃に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集粒子の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

【0071】

(実施例5)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス(平均粒子径0.23μm、ポリマー固形分濃度35%)を得た。乳化重合ラテックス1000g(ポリマー固形分100部として350g)を取り、40℃に調整した。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液17.5g(乳

40

乳化重合ラテックスのポリマー固形分100部に対するポリエチレンオキシド固形分0.05部)を添加した(乳化重合ラテックスの25℃における粘度23mPa・s)。このポリエチレンオキシドを含有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度30°となるように設置した長径10mm×短径3mmの扁平型断面の出口を有する浸漬ノズルから線速度1.5m/sで連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ(型式KD80MS)を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固

50

形分濃度約14%のスラリーを得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス(P-1)をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、85℃に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

【0072】

(実施例6)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス（平均粒子径0.23 μ m、ポリマー固形分濃度35%）を得た。乳化重合ラテックス1000g（ポリマー固形分100部として350g）を取り、40℃に調整した。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製PEO-3Z、粘度平均分子量60万～110万）水溶液35g（乳化重合ラテックスのポリマー固形分100部に対するポリエチレンオキシド固形分0.1部）を添加した（乳化重合ラテックスの25℃における粘度18mPa・s）。このポリエチレンオキシドを含有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度30°となるように設置した長径10mm×短径3mmの扁平型断面の出口を有する浸漬ノズルから線速度1.0m/sで連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ（型式KD80MS）を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固形分濃度約14%のスラリーを得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、85℃に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集粒子の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

10

【0073】

(実施例7)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス（平均粒子径0.23 μ m、ポリマー固形分濃度35%）を得た。乳化重合ラテックス1000g（ポリマー固形分100部として350g）を取り、40℃に調整した。そこへ、攪拌下で0.5%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製PEO-18Z、粘度平均分子量430万～480万）水溶液17.5g（乳化重合ラテックスのポリマー固形分100部に対するポリエチレンオキシド固形分0.025部）を添加した（乳化重合ラテックスの25℃における粘度27mPa・s）。このポリエチレンオキシドを含有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度30°となるように設置した長径10mm×短径3mmの扁平型断面の出口を有する浸漬ノズルから線速度1.0m/sで連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ（型式KD80MS）を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固形分濃度約14%のスラリーを得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、85℃に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集粒子の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

20

30

【0074】

(実施例8)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス（平均粒子径0.23 μ m、ポリマー固形分濃度35%）を得た。乳化重合ラテックス1000g（ポリマー固形分100部として350g）を取り、40℃に調整した。そこへ、攪拌下で1%メチルセルロース（信越化学工業株式会社製メトロースMC60SH-50）水溶液17.5g（乳化重合ラテックスのポリマー固形分100部に対するメチルセルロース固形分0.05部）を添加した（乳化重合ラテックスの25℃における粘度19mPa・s）。このメチルセルロースを含有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度30°となるように設置した長径10mm×短径3mmの扁平型断面の出口を有する浸漬ノズルから線速度1.0m/sで連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ（型式KD80MS）を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固形分濃度約14%のスラリー

40

50

を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、85℃に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集粒子の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

【0075】

（実施例9）

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス（平均粒子径0.23μm、ポリマー固形分濃度35%）を得た。乳化重合ラテックス1000g（ポリマー固形分100部として350g）を取り、40℃に調整した。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製PEO-3Z、粘度平均分子量60万～110万）水溶液17.5g（乳化重合ラテックスのポリマー固形分100部に対するポリエチレンオキシド固形分0.05部）を添加した（乳化重合ラテックスの25℃における粘度23mPa・s）。このポリエチレンオキシドを含有する乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度30°となるように設置した内径8mmの円管型の浸漬ノズルから線速度1.0m/sで連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ（型式KD80MS）を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固形分濃度約14%のスラリーを得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、85℃に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集粒子の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

【0076】

（比較例1）

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス（平均粒子径0.23μm、ポリマー固形分濃度35%）を得た。乳化重合ラテックス1000g（ポリマー固形分100部として350g）を取り、40℃に調整した（乳化重合ラテックスの25℃における粘度7mPa・s）。ポリエチレンオキシドを添加しない乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度30°となるように設置した長径10mm×短径3mmの扁平型断面の出口を有する浸漬ノズルから線速度1.0m/sで連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ（型式KD80MS）を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固形分濃度約14%のスラリーを得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、85℃に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集粒子の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

【0077】

（比較例2）

実施例1と同様に、乳化重合ラテックス（平均粒子径0.23μm、ポリマー固形分濃度35%）を得た（乳化重合ラテックスの25℃における粘度7mPa・s）。乳化重合ラテックス1000g（ポリマー固形分100部として350g）を取り、40℃に調整した。乳化重合ラテックスを、凝固剤溶液の液面と平行な面において、0.1%塩酸水溶液の流れ方向と乳化重合ラテックス流出方向とが角度30°となるように設置した内径8mmの円管型の浸漬ノズルから線速度1.0m/sで連続的に供給し、紐状のポリマー凝集体を得た。その後、ハスクバーナゼノア製ディスインテグレータ（型式KD80MS）を用いて、運転条件を破碎羽根回転数1800rpm、格子状固定刃の目開き1.0mmとして、3分間循環破碎し、固形分濃度約14%のスラリーを得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、硬質非弾性重合体ラテックス（P-1）をポリマー固形分100部に対し、1部を添加した後、85℃に加熱して5分間熱処理操作を実施した。得られたポリマー凝集粒子の粒度分布、嵩比重の結果を表1に示す。

【0078】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2
増粘剤種 粘度平均分子量	ポリエチレ ンオキシド (PEO-8Z) 170~220万	ポリエチレ ンオキシド (PEO-8Z) 170~220万	ポリエチレ ンオキシド (PEO-8Z) 170~220万	ポリエチレ ンオキシド (PEO-8Z) 170~220万	ポリエチレ ンオキシド (PEO-8Z) 170~220万	ポリエチレ ンオキシド (PEO-3Z) 60~110万	ポリエチレ ンオキシド (PEO-18Z) 430~480万	メチルセル ローズ (MC60SH- 50)	ポリエチレン オキシド (PEO-3Z) 60~110万	添加なし	添加なし
乳化重合ラテックスのポリ マー固形分 100部に対する 増粘剤添加量 (部)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.025	0.05	0.05	0	0
増粘剤を含む乳化重合ラテッ クス の 25℃における粘度 (mPa・s)	23	23	23	23	23	18	27	19	23	7	7
浸漬ノズル種類	内径3mm 円管型	内径5mm 円管型	長径10mm× 短径3mm 扁平型	長径10mm× 短径3mm 扁平型	長径10mm× 短径3mm 扁平型	長径10mm× 短径3mm 扁平型	長径10mm× 短径3mm 扁平型	長径10mm× 短径3mm 扁平型	内径8mm 円管型	長径10mm× 短径3mm 扁平型	内径8mm 円管型
浸漬ノズル断面積 (mm ²)	7.1	19.6	28.1	28.1	28.1	28.1	28.1	28.1	50.3	28.1	50.3
乳化重合ラテックスの流出方 向と凝固剤溶液の流れ方向と の角度	30°	30°	30°	30°	30°	30°	30°	30°	30°	30°	30°
ラテックス線速度 (m/s)	1.0	1.0	1.0	0.7	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
乾燥後 粘度分布 (体積累積 度:単位%)	0.7	0.4	0.8	0.6	0.7	0.8	1.8	0.6	0.9	0.8	0
	2.2	4.9	2.8	1.7	3.4	1.9	1.4	4.2	8.4	10.2	19.1
荷比重 (g/cm ³)	0.45	0.39	0.44	0.44	0.41	0.43	0.45	0.43	0.36	0.34	0.31

【符号の説明】

【0079】

- 11: ポリエチレンオキシド含有ラテックス
 12: 凝固剤
 13: 浸漬ノズル
 14: 払出し口
 15: 破碎ポンプ

10

20

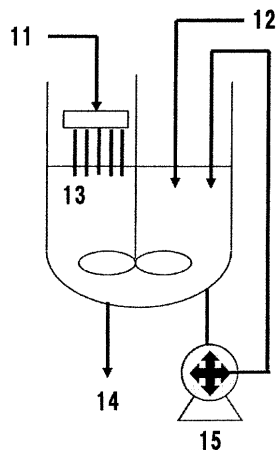
30

40

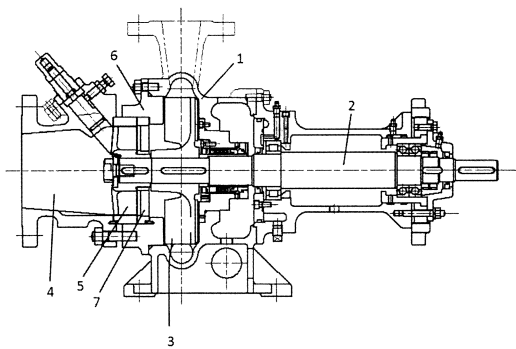
50

- 1 : ケーシング本体
2 : 回転軸
3 : インペラ
4 : 吸込路
5 : 破碎羽根車
6 : 中間ケース
7 : 格子状固定刃

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 石原 守雄
兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内
- (72)発明者 植田 貴志
兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内
- (72)発明者 石丸 遼平
兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内
- (72)発明者 貴志 聡史
兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 特開昭57-187322 (JP, A)
特開平04-258618 (JP, A)
国際公開第2005/085299 (WO, A1)
国際公開第2006/092898 (WO, A1)
特開昭56-018623 (JP, A)
特開平06-234864 (JP, A)
特開昭58-080328 (JP, A)
特開昭59-199704 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-3/28; 99/00
C08C 1/14; 19/00-19/44
C08F 6/00-246/00; 279/02; 301/00