(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3630936号

(P3630936)

(45)発行日　平成17年3月23日(2005.3.23)　(24)登録日　平成16年12月24日(2004.12.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08F 265/06	C08F 265/06	
C08F 2/24	C08F 2/24	Z
C08F 2/44	C08F 2/44	C
C08F 257/02	C08F 257/02	
// C09D 5/00	C09D 5/00	B

請求項の数 2　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-246722
(22)出願日　平成9年9月11日(1997.9.11)
(65)公開番号　特開平11-80290
(43)公開日　平成11年3月26日(1999.3.26)
審査請求日　平成15年3月24日(2003.3.24)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　仲前　昌人
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　村上　哲夫
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　佐藤　寿昭
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　中島　庸子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合エマルジョンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体のうち少なくとも一種を含む分散剤（Ｃ）の存在下で、メタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体のうちの少なくとも一種を主体とする単量体を乳化重合して重合体（Ａ）を製造し、しかる後に重合体（Ａ）からなる分散質粒子の存在下でビニルエステル系単量体、オレフィン系単量体のうち少なくとも一種を主体とする単量体を乳化重合して重合体（Ｂ）を製造することを特徴とする複合エマルジョンの製造方法。

【請求項２】

分散質粒子中の重合体の重量比率が（Ａ）／（Ｂ）＝１０／９０～９０／１０であり、分散質の平均粒子径が０．２～１．５μｍである分散質粒子であり、さらに分散質粒子に対する分散剤の重量比率〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／１～１００／１０である請求項１記載の複合エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合エマルジョンの製造方法に関し、詳しくは各種用途、特に感圧接着剤、各種バインダー等として有用な複合エマルジョンの製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】
近年、感圧接着剤の分野における無溶剤化の流れの中で、溶剤型が水性エマルジョン型に置き換わりつつある。しかし、水性エマルジョン型感圧接着剤の場合、低表面エネルギーのポリオレフィン等への接着力などが溶剤型と比べて一般に低いという欠点を有しており、その改良が強く要望されている。
一般に、感圧接着剤に要求される性能としては、粘着力、凝集力、接着力のいわゆる三要素があげられる。これらの三要素がバランス良く高度に発現することが感圧接着剤の高性能化のためには必須条件である。
（メタ）アクリル酸エステル系エマルジョン型感圧接着剤は、重合体を構成する（メタ）アクリル酸エステル系単量体の種類を選択することにより、ある程度三要素をバランスさせることが可能であり多く実用化されている。しかしながら、例えば凝集力、接着力が十分に高いものは該エマルジョンでは難しい等の問題があり、それらの三要素をさらに高度化するために粘着付与樹脂や各種エラストマーを該エマルジョンにブレンドする手法が提案されている。しかし、これらブレンド系の場合は、それぞれの粒子が独立に存在するため乾燥後にマクロな分離状態にしかなり得ず、そのため三要素をいずれもバランス良く高度化することは一般に困難である。
【０００３】
一方、ビニルエステル－（メタ）アクリル酸エステル系共重合体エマルジョンやエチレン－ビニルエステル－（メタ）アクリル酸エステル系共重合体エマルジョン等の、三要素の各々を担う成分を共重合した重合体からなる粒子を有するエマルジョン型感圧接着剤が、三要素のバランス的には良く、各種用途において用いられることが公知であり、また、それらの様々な製造方法も公知である。例えば、特公昭６０－４７３１５号のα－オレフィン－ビニルエステル－（メタ）アクリル酸エステルからなる特定組成比率の単量体単位を有する多元共重合体を用いた感圧接着剤などのように、多元共重合体中の単量体単位比率を限定し高性能化を図ったものや、さらに、特開平０７－０２５９１６号のようにカルボキシル基やアミド基等の官能性不飽和単量体を構成成分として共重合し高性能化を図ったもの、また、同号で示されているようにエマルジョンの分散剤の種類あるいは使用量を規定したものなどが主流である。以上のような多元共重合体エマルジョンでは各物性を担う単量体が一重合体中に分布しているため、三要素がバランスしやすいが、逆にいずれも平均的なレベルにとどまり易い傾向がある。
また、特開昭５７－１６０８２号には、一段目にエチレン－酢酸ビニル共重合体エマルジョンを製造し、二段目にアクリル系単量体と乳化剤を含む乳化単量体を添加しさらに乳化重合を行う二段重合法により得られるエマルジョン型感圧接着剤が開示されている。このような二段重合を行うことにより、皮膜化した場合に別々の物性を担う一段目の重合体と二段目の重合体が微小な相を形成し両者の物性を最大限に引き出すことが可能であるが、分散質粒子内部における一段目の重合体と二段目の重合体の複合化の制御までは十分には達成されておらず、そのため上記三要素の発現がまだ不十分なレベルである。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、上記従来の技術における問題点を解消し、分散質が別々の物性を担う微小な重合体の相からなるためにそれら物性を最大限に引き出すことができる複合エマルジョンの製造方法を提供するものである。より詳しくは、例えば、感圧接着剤として使用した場合に、粘着力、凝集力、接着力の三要素を高度に発現することのできる複合エマルジョンの製造方法を提供することを目的とするものである。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上記目的の下に鋭意研究を重ねたところ、アニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体のうち少なくとも一種を含む分散剤（Ｃ）の存在下で、メタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体のうちの少なくとも一種を主

体とする単量体を乳化重合して重合体（Ａ）を製造し、しかる後に重合体（Ａ）からなる分散質粒子の存在下でビニルエステル系単量体、オレフィン系単量体のうち少なくとも一種を主体とする単量体を乳化重合して重合体（Ｂ）を製造することを特徴とする複合エマルジョンの製造方法が、所期の、目的に適うものであることを見出した。

【０００６】

また、本発明は、上記複合エマルジョンの製造方法において、分散質粒子中の重合体の重量比率が（Ａ）／（Ｂ）＝１０／９０～９０／１０であり、分散質の平均粒子径が０．２～１．５μｍである分散質粒子であり、さらに分散質粒子に対する分散剤の重量比率〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／１～１００／１０である複合エマルジョンの製造方法をも提供する。

【０００７】

本発明の複合エマルジョンは、（Ａ）メタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体のうちの少なくとも一種の単量体を主体とする重合体と（Ｂ）ビニルエステル系単量体、オレフィン系単量体のうち少なくとも一種の単量体を主体とする重合体により構成される複合重合体分散質粒子からなる。ここで、（Ａ）を構成する単量体として、メタクリル酸エステル系単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｉ－プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｉ－ブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等、アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｉ－プロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｉ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等、スチレン系単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－スチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等が挙げられ、これらの一種あるいは二種以上が用いられる。また、（Ａ）の重合体中に３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下の割合で上記以外の単量体を使用することができる。上記以外の単量体の例としては、エチレン，プロピレン，イソブテンなどのオレフィン、塩化ビニル，フッ化ビニル，ビニリデンクロリド，ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン系単量体、ギ酸ビニル，酢酸ビニル，プロピオン酸ビニル，バーサチック酸ビニルなどのビニルエステル系単量体、アクリルアミド，メタクリルアミド，Ｎ－メチロールアクリルアミド，Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド，アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ２－エチルヘキシル等のマレイン酸エステル系単量体、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジ２－エチルヘキシル等のフマル酸エステル系単量体、ブタジエン，イソプレン，クロロプレン等のジエン系単量体、その他、メタアクリル酸、アクリル酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、Ｎ－ビニルピロリドンなどが挙げられる。

【０００８】

また、（Ｂ）を構成する単量体として、ビニルエステル系単量体としては、様々なものが挙げられるが、一般には酢酸ビニル，プロピオン酸ビニル，ピバリン酸ビニルや炭素数８～１０の３級カルボン酸のビニルエステル（例えばシェル化学社製，商品名：Ｖｅｏｖａ１０），ステアリン酸ビニル、さらにはギ酸ビニル，バレリン酸ビニル，カプリン酸ビニル，ラウリン酸ビニル，安息香酸ビニル等が挙げられ、オレフィン系単量体としてはエチレン、プロピレン、イソブテン等が挙げられ、これらの一種あるいは二種以上が用いられる。また、（Ｂ）の重合体中に３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下の割合で上記以外の単量体を使用することができる。上記以外の単量体の例としては、メタクリル酸メ

チル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｉ－プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｉ－ブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル系単量体等、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｉ－プロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｉ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、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系単量体、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－スチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体、塩化ビニル，フッ化ビニル，ビニリデンクロリド，ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン系単量体、アクリルアミド，メタクリルアミド，Ｎ－メチロールアクリルアミド，Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド，アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ２－エチルヘキシル等のマレイン酸エステル系単量体、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジ２－エチルヘキシル等のフマル酸エステル系単量体、その他、メタアクリル酸、アクリル酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、Ｎ－ビニルピロリドンなどが挙げられる。

【０００９】

また、（Ａ）および（Ｂ）の重合体中には、重合性二重結合を分子内に二個以上有する共重合可能な架橋性単量体を含有しても良い。該単量体としては、例えばジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、アジピン酸ジアクリレート、アジピン酸ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられ、（Ａ）および（Ｂ）それぞれの重合体中の含有量は５重量％以下が好ましく３重量％以下がより好ましい。

【００１０】

本発明の複合エマルジョンを構成する分散質粒子は、上記のように（Ａ）メタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体のうちの少なくとも一種の単量体を主体とする重合体と（Ｂ）ビニルエステル系単量体、オレフィン系単量体のうち少なくとも一種の単量体を主体とする重合体により構成される複合重合体分散質粒子からなる。ここで、分散質を構成する（Ａ）重合体と（Ｂ）重合体の重量比率は（Ａ）／（Ｂ）＝１０／９０～９０／１０であることが好ましく、より好ましくは２０／８０～８０／２０である。この範囲以外では、（Ａ）重合体と（Ｂ）重合体が担う物性がバランス良く発現しない。

【００１１】

また、本発明の複合エマルジョンの分散質の粒子径は、０．２～１．５μｍが好ましく、０．３～１．２μｍがより好ましい。粒子径が０．２μｍより小さい場合には、乳化重合の重合安定性が確保しにくい等の問題があり、また、１．５μｍを越えると、（Ａ）重合体と（Ｂ）重合体が担う物性がバランス良く発現しない。また本発明の複合エマルジョンの固形分重量濃度は、通常２０～６５％の範囲である。

【００１２】

本発明の複合エマルジョンを構成する分散剤は、（Ｃ）アニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体のうち少なくとも一種を含む分散剤からなる。アニオン性界面活性剤としては、各種のものが使用できるが、例えば、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸塩、芳香族スルホン酸塩ホ

ルマリン縮合物等を挙げることができる。また、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤としては、各種のものが使用できるが、例えば、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ノールエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ソルビタンエステル等が挙げられる。上記アニオン界面活性剤やポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤において、分子中に重合性二重結合を有するいわゆる反応性界面活性剤を用いても何ら差し支えない。また、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体としては、例えば、チオール酢酸等のチオール酸の存在下に酢酸ビニル等のビニルエステルを主体とする単量体を常法により重合し、得られた重合体を常法によって鹸化して得られる末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体等が挙げられる。該ポリビニルアルコール系重合体は、メルカプト基以外の官能基、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、シラノール基、アミノ基、四級アンモニウム塩基、アルキル基等を有していてもかまわない。また、該ポリビニルアルコール系重合体の重合度および鹸化度は特に制限はなく、通常は重合度５０～２０００、鹸化度５０モル％以上のものが用いられる。

【００１３】

本発明の複合エマルジョンを構成する分散剤としては、上記のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の他に、全分散剤重量の３０重量％以下の範囲で他の分散剤を用いることができる。上記以外の分散剤の例としては、従来公知のカチオン性界面活性剤、両性界面活性剤や、メルカプト基を分子内に有さないポリビニルアルコール系重合体、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体等が挙げられる。これらの使用量が全分散剤重量の３０％を越えると、重合安定性の低下や複合エマルジョンの物性低下があり好ましくない。

【００１４】

本発明の複合エマルジョンの上記（Ｃ）分散剤の含有量は、分散質、すなわち（Ａ）重合体と（Ｂ）重合体の合計重量に対して、〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／１～１００／１０、好ましくは１００／１～１００／９である。分散質１００重量部に対して分散剤が１重量部より少ない場合には、乳化重合の重合安定性の確保が難しく、１０重量部よりも多い場合には本発明の複合エマルジョンの物性を阻害する可能性がある。

【００１５】

本発明の複合エマルジョンは、（Ａ）メタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体のうちの少なくとも一種の単量体を主体とする重合体と（Ｂ）ビニルエステル系単量体、オレフィン系単量体のうち少なくとも一種の単量体を主体とする重合体により構成される複合重合体分散質粒子において、分散質粒子中の重合体の重量比率が（Ａ）／（Ｂ）＝１０／９０～９０／１０であり、分散質の平均粒子径が０．２～１．５μｍである分散質粒子と、（Ｃ）アニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体のうち少なくとも一種を含む分散剤からなり、分散質粒子に対する分散剤の重量比率〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／１～１００／１０であり、その工業的に効率の良い製造方法としては、アニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体のうち少なくとも一種を含む分散剤の存在下で、メタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体、スチレン系単量体のうちの少なくとも一種を主体とする単量体を乳化重合して重合体（Ａ）を製造し、しかる後に重合体（Ａ）からなる分散質粒子の存在下でビニルエステル系単量体、オレフィン系単量体のうち少なくとも一種を主体とする単量体を乳化重合して重合体（Ｂ）を製造する方法が有効である。

【００１６】

本発明の複合エマルジョンの製造方法における乳化重合を実施するにあたっては、従来公知の乳化重合法に基づいて行われる。例えば、分散剤水溶液および開始剤の存在下に（Ａ

）重合体を構成する単量体を一括あるいは逐次的に添加して重合し、しかる後に（Ｂ）重合体を構成する単量体を一括あるいは間欠的に、または、連続的に重合系に添加して乳化重合する方法や、あらかじめ分散剤水溶液に（Ａ）あるいは（Ｂ）重合体を構成する単量体を乳化させた乳化液を重合系に添加する方法、重合初期に分散剤を全量用いず、重合中に分散剤を重合系に逐次添加する方法等が好適な方法として用いられる。
また、各種アルコール、アルカン等の有機溶剤や、ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤を乳化重合系に添加することも複合エマルジョンの性能を損なわない範囲で可能である。

【００１７】

本発明の複合エマルジョンの製造方法の乳化重合において、開始剤としては、従来公知の開始剤、例えば、過硫酸塩、過酸化水素、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド等の水溶性開始剤、各種アゾ系開始剤、各種パーオキサイド系開始剤が単独あるいは酒石酸、Ｌ－アスコルビン酸、ロンガリット、二価鉄イオン等の還元剤と併用したレドックス系で用いられる。また、開始剤の添加方法は、通常、一括添加、間欠添加、連続添加のいずれかの方法が用いられる。

【００１８】

本発明の複合エマルジョンは、所望により各種の水性エマルジョンを添加することができる。かかる水性エマルジョンとしては、酢酸ビニルエマルジョン，エチレン－酢酸ビニル共重合体エマルジョン，ポリクロロプレンエマルジョン，ポリブタジエンエマルジョン，スチレン－ブタジエン共重合体エマルジョン，ブタジエン－アクリロニトリル共重合体エマルジョン，ブチルゴムエマルジョン，ポリ（メタ）アクリル酸エステルエマルジョン，ポリ塩化ビニルエマルジョン，ポリ塩化ビニリデンエマルジョン、ウレタンエマルジョン、エポキシエマルジョン等が挙げられる。

【００１９】

また、本発明の複合エマルジョンには、本発明の目的を損なわない範囲で、所望により各種の添加成分、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなどの増粘剤、トリポリリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩などの縮合リン酸塩、アニオン性、ノニオン性、カチオン性などの界面活性剤、スチレン－無水マレイン酸半エステル塩共重合体、ジイソブチレン－無水マレイン酸半エステル塩共重合体などの分散剤、炭酸カルシウム、タルク等の増量剤、さらには、粘着付与剤、ｐＨ調整剤、消泡剤、防ばい剤、防腐剤、造膜助剤、老化防止剤、凍結防止剤などを添加することができる。

【００２０】

本発明の複合エマルジョンは、感圧接着剤、疎水性被着材用接着剤等の各種接着剤、不織布等の繊維バインダー、塗料用バインダー、モルタル混和剤等として好適に使用することができる。

【００２１】

【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。尚、実施例および比較例中、「部」および「％」は特に断りのない限り重量基準を示すものとする。

実施例１

攪拌機，窒素導入管，各種薬剤注入ポンプが具備されたオートクレーブに、アニオン性界面活性剤（サンデットＢＬ：アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、三洋化成製）０．９部、非イオン性界面活性剤（ノニポール２００：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、三洋化成製）３．６部をイオン交換水９０部に溶解した水溶液を添加し、７０℃まで昇温した。窒素置換後、アクリル酸２－エチルヘキシル１０部を添加し、さらに、２％過硫酸カリウム水溶液を１０部添加して重合を開始した。重合開始による発熱が確認された後、アクリル酸２－エチルヘキシル８８部とメタクリル酸２部を２時間にわたって逐次的に添加した。その後、３０分間７０℃で保持し、残存モノマーの追い込み重合を行い、アクリル酸２－エチルヘキシルを主たる構成成分とする（Ａ）重合体のエマルジョンを得た。次に、（Ｂ）重合体の製造として、上記（Ａ）重合体のエマルジョン

に酢酸ビニル９部を添加し、エチレンを５０ｋｇ／ｃｍ^{2}まで加圧し、温度を５０℃とした。１％過酸化水素水溶液１０部と１０％ロンガリット水溶液３部を別々に連続的に添加し重合を開始した（３時間）。同時に、酢酸ビニル８１部の逐次添加（２．５時間）およびアニオン性界面活性剤（サンデットＢＬ：アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、三洋化成製）０．９部、非イオン性界面活性剤（ノニポール２００：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、三洋化成製）３．６部をイオン交換水１００部に溶解した水溶液の逐次添加（２．５時間）を行った。その後、過酸化水素／ロンガリットを３０分間添加し続けて重合を完結させ、上記（Ａ）重合体とエチレン／酢酸ビニル（重量組成１０／９０）を成分とする（Ｂ）重合体からなる複合エマルジョン－１（粒子径０．４μｍ、（Ａ）／（Ｂ）＝５０／５０、〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／４．５、固形分濃度４９．３％）を得た。複合エマルジョン－１を用いて以下の方法で感圧接着剤としての性能を評価した。結果を表１に示す。

【００２２】

（感圧接着剤の評価方法）

・試料の作製：３μｍ厚のポリエステルフィルムにエマルジョンを乾燥塗布厚が約２５μｍになるように塗布し、１０５℃、３ｍｉｎ間熱風乾燥機で乾燥し試料を作製した。

・接着力：ＪＩＳ　Ｒ－６２５３による２８０番の耐水研磨紙で研磨したステンレス板（ＳＵＳ３０４）、ポリエチレン（ＰＥ）板、ポリプロピレン（ＰＰｒ）板に対する２３℃、６５％ＲＨ下での１８０度剥離試験（３００ｍｍ／ｍｉｎ）を行い、剥離強度（ｇ／２５ｍｍ）を測定した。

・粘着力：Ｊ．Ｄｏｗ法に準じて、傾斜角度３０度の斜面に長さ１０ｃｍの試料を貼り付け、斜面上方１０ｃｍの位置より、直径１／３２から１インチまでの３２種類の大きさのステンレス製球を初速度０で転がし、粘着シート上で停止する最大径の球の大きさ（ボールＮｏ．）を求める。ボールＮｏ．が大きいほど粘着力に優れる。

・凝集力：ＪＩＳ　Ｒ－６２５３による２８０番の耐水研磨紙で研磨したステンレス板（ＳＵＳ３０４）に試験片の粘着面積が２５ｍｍ×２５ｍｍになるように貼り付け、２ｋｇのゴムハンドローラーで圧着を１往復して行い、圧着したものを４０℃下１ｋｇの静荷重を試料にかけ、荷重が落下した時の時間を求めた。落下時間が長いほど凝集力に優れる。

【００２３】

実施例２

攪拌機，還流冷却器、窒素導入管，各種薬剤注入ポンプが具備されたガラス製セパラブルフラスコに、アニオン性界面活性剤（Ａｅｒｏｓｏｌ　ＯＴ－７５：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、三井サイアナミド製）１．５部、非イオン性界面活性剤（ノニポール４００：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、三洋化成製）０．５部をイオン交換水２００部に溶解した水溶液を添加し、７０℃まで昇温した。窒素置換後、メタクリル酸メチル２部とアクリル酸ブチル８部を添加し、さらに、２％過硫酸カリウム水溶液を１０部添加して重合を開始した。重合開始による発熱が確認された後、メタクリル酸メチル１８部とアクリル酸ブチル７２部を２時間にわたって逐次的に添加した。その後、３０分間７０℃で保持し、残存モノマーの追い込み重合を行い、メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルを主たる構成成分とする（Ａ）重合体のエマルジョンを得た。次に、（Ｂ）重合体の製造として、上記（Ａ）重合体のエマルジョンに酢酸ビニル６部とバーサチック酸ビニル（ＶｅｏＶａ－１０）２４部を添加し、温度を６０℃とした。２％過硫酸カリウム水溶液３０部の連続添加を開始し重合を開始した（３時間）。同時に、酢酸ビニル５４部とバーサチック酸ビニル２１６部の逐次添加（２．５時間）およびアニオン性界面活性剤（Ａｅｒｏｓｏｌ　ＯＴ－７５：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、三井サイアナミド製）４．５部、非イオン性界面活性剤（ノニポール４００：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、三洋化成製）１．５部をイオン交換水１５０部に溶解した水溶液の逐次添加（２．５時間）を行った。その後、２％過硫酸カリウム水溶液を３０分間添加し続けて重合を完結させ、上記（Ａ）重合体と酢酸ビニル／バーサチック酸ビニル（重量組成２０／８０）を成分とする（Ｂ）重合体からなる複合エマルジョン－２（粒子径１．２μｍ

、（Ａ）／（Ｂ）＝２５／７５、〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／２．０、固形分濃度５０．４％）を得た。複合エマルジョン－２を用いて実施例１と同様の方法で感圧接着剤としての性能を評価した。結果を表１に示す。

【００２４】

実施例３

攪拌機，窒素導入管，各種薬剤注入ポンプが具備されたガラス製セパラブルフラスコに、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８．２モル％、Ｍ－２０５：クラレ製）６部をイオン交換水１２０部に加熱溶解した。冷却後、希硫酸によりｐＨを３．５とし、７０℃まで昇温した。窒素置換後、アクリル酸ブチル９部とスチレン１部を添加し、さらに、５％ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド水溶液１０部の連続添加（２．５時間）を始め重合を開始した。重合開始による発熱が確認された後、アクリル酸ブチル８０部、スチレン９部、アクリル酸１部を２時間にわたって逐次的に添加した。その後、３０分間７０℃で保持し、残存モノマーの追い込み重合を行い、アクリル酸ブチルとスチレンを主たる構成成分とする（Ａ）重合体のエマルジョンを得た。次に、（Ｂ）重合体の製造として、上記（Ａ）重合体のエマルジョンに酢酸ビニル５部を添加し、温度を６０℃とした。２％過硫酸アンモニウム水溶液５部の連続添加を開始し重合を開始した（１．５時間）。同時に、酢酸ビニル２０部の連続添加（１時間）を行った。その後、２％過硫酸アンモニウム水溶液を３０分間添加し続けて重合を完結させ、上記（Ａ）重合体と酢酸ビニルを成分とする（Ｂ）重合体からなる複合エマルジョン－３（粒子径１．１μｍ、（Ａ）／（Ｂ）＝８０／２０、〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／４．８、固形分濃度４８．９％）を得た。複合エマルジョン－３を用いて実施例１と同様の方法で感圧接着剤としての性能を評価した。結果を表１に示す。

【００２５】

実施例４

実施例３において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールに加えて、非イオン性界面活性剤（ノニポール４００：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、三洋化成製）３部を用いること以外は、実施例３と同様にした。得られた複合エマルジョン－４は、粒子径０．７μｍ、（Ａ）／（Ｂ）＝８０／２０、〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／７．２、固形分濃度４９．０％であった。複合エマルジョン－４を用いて実施例１と同様の方法で感圧接着剤としての性能を評価した。結果を表１に示す。

【００２６】

比較例１

実施例３において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールに加えて、非イオン性界面活性剤（ノニポール４００：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、三洋化成製）１０部を用いること以外は、実施例３と同様にした。得られた複合エマルジョン－５は、粒子径０．７μｍ、（Ａ）／（Ｂ）＝８０／２０、〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／１２．８、固形分濃度４９．３％であった。複合エマルジョン－５を用いて実施例１と同様の方法で感圧接着剤としての性能を評価した。結果を表１に示す。

【００２７】

比較例２

実施例３において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールに代えて、無変性ポリビニルアルコール（重合度５００、鹸化度８８．２モル％）を用いる以外は、実施例３と同様にした。しかし、重合系が不安定化し複合エマルジョンは得られなかった。

【００２８】

比較例３

実施例１において、アニオン性界面活性剤（サンデットＢＬ：アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、三洋化成製）を３倍量用いる以外は、実施例１と同様にした。得られた複合エマルジョン－６は、粒子径０．１５μｍ、（Ａ）／（Ｂ）＝５０／５０、〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／６．３、固形分濃度４９．３％）を得た。複合エマルジョン－６を用いて実施例１と同様の方法で感圧接着剤としての性能を評価した。

結果を表１に示す。

【００２９】

比較例４

実施例３において、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールを４部用いる以外は、実施例３と同様にした。得られた複合エマルジョン－７は、粒子径１．７μｍ、（Ａ）／（Ｂ）＝８０／２０、〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／３．２、固形分濃度４８．７％であった。複合エマルジョン－７を用いて実施例１と同様の方法で感圧接着剤としての性能を評価した。結果を表１に示す。

【００３０】

比較例５

実施例１における（Ａ）重合体のエマルジョンを用いて、実施例１と同様の方法で感圧接着剤としての性能を評価した。結果を表１に示す。

【００３１】

比較例６

攪拌機，還流冷却器、窒素導入管，各種薬剤注入ポンプが具備されたガラス製セパラブルフラスコに、アニオン性界面活性剤（Ａｅｒｏｓｏｌ　ＯＴ－７５：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、三井サイアナミド製）０．３部、非イオン性界面活性剤（ノニポール４００：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、三洋化成製）０．１部をイオン交換水１００部に溶解した水溶液を添加し、７０℃まで昇温した。窒素置換後、メタクリル酸メチル０．４部とアクリル酸ブチル１．６部を添加し、さらに、２％過硫酸カリウム水溶液を１０部添加して重合を開始した。重合開始による発熱が確認された後、メタクリル酸メチル３．６部とアクリル酸ブチル１４．４部を２時間にわたって逐次的に添加した。その後、３０分間７０℃で保持し、残存モノマーの追い込み重合を行い、メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルを主たる構成成分とする（Ａ）重合体のエマルジョンを得た。次に、（Ｂ）重合体の製造として、上記（Ａ）重合体のエマルジョンに酢酸ビニル６部とバーサチック酸ビニル（ＶｅｏＶａ－１０）２４部を添加し、温度を６０℃とした。２％過硫酸カリウム水溶液３０部の連続添加を開始し重合を開始した（３時間）。同時に、酢酸ビニル５４部とバーサチック酸ビニル２１６部の逐次添加（２．５時間）およびアニオン性界面活性剤（Ａｅｒｏｓｏｌ　ＯＴ－７５：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、三井サイアナミド製）４．５部、非イオン性界面活性剤（ノニポール４００：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、三洋化成製）１．５部をイオン交換水１５０部に溶解した水溶液の逐次添加（２．５時間）を行った。その後、２％過硫酸カリウム水溶液を３０分間添加し続けて重合を完結させ、上記（Ａ）重合体と酢酸ビニル／バーサチック酸ビニル（重量組成２０／８０）を成分とする（Ｂ）重合体からなる複合エマルジョン－８（粒子径１．０μｍ、（Ａ）／（Ｂ）＝０．６２５／９３．７５、〔（Ａ）＋（Ｂ）〕／（Ｃ）＝１００／２．０、固形分濃度５２．２％）を得た。複合エマルジョン－８を用いて実施例１と同様の方法で感圧接着剤としての性能を評価した。結果を表１に示す。

【００３２】

【表１】

			実施例				比較例					
			1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
複合エマルジョンの組成	A重合体	ｻﾝﾃﾞｯﾄBL	0.9	-	-	-	-	-	2,7	-	0.9	-
		ﾉﾆﾎﾟｰﾙ200	3.6	-	-	-	-	-	3.6	-	3.6	-
		Aerosol OT-75	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	0.3
		ﾉﾆﾎﾟｰﾙ400	-	0.5	-	3.0	10.0	-	-	-	-	0.1
		ﾒﾙｶﾌﾟﾄ基PVA	-	-	6.0	6.0	6.0	-	-	4.0	-	-
		無変性PVA	-	-	-	-	-	6.0	-	-	-	-
		ｲｵﾝ交換水	90	200	120	120	120	120	90	120	90	100
		ｱｸﾘﾙ酸2-ｴﾁﾙﾍｷｼﾙ	98	-	-	-	-	-	98	-	98	-
		ｱｸﾘﾙ酸ﾌﾞﾁﾙ	-	80	89	89	89	89	-	89	-	16
		ﾒﾀｸﾘﾙ酸ﾒﾁﾙ	-	20	-	-	-	-	-	-	-	4
		ｽﾁﾚﾝ	-	-	10	10	10	10	-	10	-	-
		ﾒﾀｸﾘﾙ酸	2	-	-	-	-	-	2	-	2	-
		ｱｸﾘﾙ酸	-	-	1	1	1	1	-	1	-	-
		2%過硫酸ｶﾘｳﾑ	10	10	-	-	-	-	10	-	10	10
		5%t-BHPO	-	-	10	10	10	10	-	10	-	-
	B重合体	ｻﾝﾃﾞｯﾄBL	0.9	-	-	-	-	-	2.7	-	-	-
		ﾉﾆﾎﾟｰﾙ200	3.6	-	-	-	-	-	3.6	-	-	-
		Aerosol OT-75	-	4.5	-	-	-	-	-	-	-	4.5
		ﾉﾆﾎﾟｰﾙ400	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	1.5
		ｲｵﾝ交換水	100	150	-	-	-	-	100	-	-	150
		酢酸ﾋﾞﾆﾙ	90	60	25	25	25	25	90	25	-	60
		VeoVa-10	-	240	-	-	-	-	-	-	-	240
		ｴﾁﾚﾝ	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-
		1%過酸化水素	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-
		10%ﾛﾝｶﾞﾘｯﾄ	3	-	-	-	-	-	3	-	-	-
		2%過硫酸ｶﾘｳﾑ	-	30	-	-	-	-	-	-	-	30
		2%過硫酸ｱﾝﾓﾆｳﾑ	-	-	5	5	5	5	-	5	-	-
	粒子径（μm）		0.4	1.2	1.1	0.7	0.7	-	0.15	1.7	0.3	1.0
	(A)/(B)		50/50	25/75	80/20	80/20	80/20	80/20	50/50	80/20	100/0	0.625/93.75
	((A)+(B))/(C)=100/x		4.5	2.0	4.8	7.2	12.8	4.8	6.3	3.2	4.5	2.0
粘着物性	接着力(g/25mm)	SUS	1100	1300	1000	950	600	重合不安定化	800	1200	900	1300
		PE	850	850	880	850	400		650	800	850	600
		PPr	950	900	950	950	450		700	800	850	600
	粘着力(ﾎﾞｰﾙNo.)		11	10	15	14	11		10	5	13	5
	凝集力(min)		950	1100	900	800	200		350	600	30	160

t-BHPO:ﾀｰｼｬﾘｰﾌﾞﾁﾙﾊｲﾄﾞﾛﾊﾟｰｵｷｻｲﾄﾞ
ﾒﾙｶﾌﾟﾄ基PVA:末端ﾒﾙｶﾌﾟﾄ基含有ﾎﾟﾘﾋﾞﾆﾙｱﾙｺｰﾙ（重合度500、鹸化度88.2ﾓﾙ%）
無変性PVA:部分鹸化ﾎﾟﾘﾋﾞﾆﾙｱﾙｺｰﾙ（重合度500、鹸化度88.2ﾓﾙ%）

【００３３】

【発明の効果】

本発明の複合エマルジョンは、接着力、粘着力、凝集力に優れ、感圧接着剤、疎水性被着材用接着剤等の各種接着剤をはじめとして、不織布等のバインダー、塗料バインダー、モルタル混和剤等として好適に使用できる。また、本発明の複合エマルジョンの製造方法によれば、上記物性を有する複合エマルジョンを工業的に効率よく製造できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
C０９D 151/00 C０９D 151/00

(56)参考文献 特開昭６０－０６７５７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１２１３５１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１２３１５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０２８２７４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F265/06
C08F257/02
C08F 2/44