

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2021年5月20日(20.05.2021)



(10) 国際公開番号

**WO 2021/095716 A1**

(51) 国際特許分類:

*C08F 8/30* (2006.01)      *C09D 5/02* (2006.01)  
*C08F 2/24* (2006.01)      *C09D 133/02* (2006.01)  
*C08F 20/04* (2006.01)      *C09J 133/02* (2006.01)  
*C09D 5/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/041876

(22) 国際出願日: 2020年11月10日(10.11.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2019-204992 2019年11月12日(12.11.2019) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者:齊藤 貴司(**SAITO, Takashi**); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株式会社日本触媒内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人:八田 国際特許業務法人(**HATTA & ASSOCIATES**); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** EMULSION COMPOSITION AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: エマルジョン組成物、およびその製造方法

(57) **Abstract:** Provided is an emulsion composition which can be produced with little agglomerate formation and has excellent storage stability and which, when used as a coating composition or primer, is excellent in terms of adhesion to substrates, water resistance, and solvent resistance. The emulsion composition includes aminated-polymer particles obtained by emulsion-polymerizing a monomer ingredient including at least one monomer selected from among unsaturated carboxylic acids with a reactive emulsifier to obtain carboxylated-polymer particles and modifying the resultant particles with an alkyleneimine.

(57) 要約: 製造時における凝集物の発生が少なく、貯蔵安定性に優れ、塗料組成物やプライマーとして使用した際に基材への密着性や、耐水性・耐溶剤性に優れたエマルジョン組成物を提供する。不飽和カルボン酸から選択される少なくとも1種の単量体を含む単量体成分と反応性乳化剤とを乳化重合させてなるカルボキシル基含有重合体粒子を、アルキレンイミンによって変性させてなるアミノ基含有重合体粒子を含む、エマルジョン組成物。

WO 2021/095716 A1

## 明 細 書

発明の名称： エマルジョン組成物、およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、エマルジョン組成物およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] アクリル酸系や酢酸ビニル系のカルボキシル基を含有する重合体は、接着剤、塗料、インキまたはプライマー等の用途で大量に市販されており、製品形態としては溶剤を用いた溶液または水系エマルジョンがある。その中でも、取り扱いの簡便性や地球環境、労働環境の改善等の観点から急速に水系エマルジョンへ転換されているが、水系エマルジョンの接着剤は耐熱性、耐水性が十分でなかったり、水系エマルジョンの塗料やインキでは顔料の分散性や貯蔵安定性が不十分であったり、光沢が低いなど、満足ができるものではなかった。

[0003] そのため多くの研究がなされ、接着剤用途においては、接着剤組成物として可使用時間が長く、常温でも硬化し、さらに優れた接着性、耐水性を発現する接着剤として、カルボキシル基を含有する重合体エマルジョンをアルキレンイミンによって変性して得られるアミノ基含有重合体エマルジョンと、エポキシ基含有重合体エマルジョンからなる接着剤組成物（特開昭46-30946号公報）や、（a）カルボキシル基を含有する重合体がアルキレンイミンによって変性されたものであるアミノ基含有重合体水性液、及び（b）平均分子量1000以下である水溶性多価エポキシ化合物を必須成分とする2液型水系接着剤組成物（特開平5-117618号公報）が開示されている。

[0004] 塗料やインキの用途では、例えば、各種基材への密着性に優れた高光沢な皮膜を形成すると共に、貯蔵安定性も良好で長期間保存しても顔料の分離を起こさない塗料またはインキとして、（A）カルボキシル基を含有した重合体エマルジョンをアルキレンイミンにてアミノアルキル化したアミノ基含有

重合体エマルジョン、（Ｂ）炭素数２～４のポリアルキレンイミンへの炭素数２～４のアルキレンオキシド付加物および（Ｃ）顔料を必須成分とする水性被覆用組成物（特開平６－２２０３９５号公報）が開示されている。

## 発明の概要

- [0005] 上記の接着剤、塗料およびインキは、いずれもカルボキシル基を含有する重合体をアルキレンイミンで変性したアミノ基含有重合体エマルジョンを用いており、これにエポキシ化合物等の架橋剤を配合させることにより良好な性能を示しているものの、いずれの用途においても形成される被膜が非連続であるため機械的強度が低くなることから、基材に対する密着性向上について更なる改善の要求は強く、さらに水性エマルジョンの貯蔵安定性、耐水性・耐溶剤性の向上についても改善の要望は高い。
- [0006] プライマーの用途としては、アミノ基含有重合体エマルジョンをフィルム密着性の改善のために主剤として単独で用いることが知られている。しかしながら、高湿度条件下での経時的な使用において密着性能が徐々に低下することが確認され、改善が望まれている。
- [0007] 一方、アミノ基含有重合体エマルジョンの製造工程において凝集物が発生する課題も確認され、当該エマルジョンの製造方法についても改善の余地があった。
- [0008] そこで、本発明の目的は、製造時における凝集物の発生が少なく、かつ貯蔵安定性が良好であり、接着剤、塗料およびインキ等の用途において各種基材への密着性、耐水性・耐溶剤性が高く、フィルム等の表面処理のプライマーとして有用なエマルジョン組成物を提供することにある。
- [0009] 本発明者は、上記の課題に鑑み鋭意検討を行った。その結果、不飽和カルボン酸から選択される少なくとも１種の単量体を含む単量体成分と反応性乳化剤とを乳化重合させてなるカルボキシル基含有重合体粒子を、アルキレンイミンによって変性させてなるアミノ基含有重合体粒子を含む、エマルジョン組成物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳しく説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。

[0011] 本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味し、「重量」と「質量」、「重量%」と「質量%」および「重量部」と「質量部」は同義語として扱う。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%RHの条件で測定する。

[0012] <エマルジョン組成物>

本発明の一形態は、不飽和カルボン酸から選択される少なくとも1種の単量体を含む単量体成分と反応性乳化剤とを乳化重合させてなるカルボキシル基含有重合体粒子を、アルキレンイミンによって変性させてなるアミノ基含有重合体粒子を含む、エマルジョン組成物である。本形態では、エマルジョン組成物は、アミノ基含有重合体粒子が、通常、水性媒体中に分散された形態で存在する水系エマルジョン組成物である。

[0013] 本発明の一形態によれば、製造時における凝集物の発生が少なく、貯蔵安定性に優れ、塗料組成物やプライマーとして使用した際に基材への密着性や、耐水性・耐溶剤性に優れたエマルジョン組成物が提供される。

[0014] なお、本明細書において、「単量体」を「モノマー」、「単量体混合物」を「混合モノマー」、「単量体または単量体混合物」を「単量体成分」または「モノマー成分」ともいう。

[0015] （水性媒体）

上記水性媒体は、水や、水と混じりあう溶媒（メチルアルコール等の低級アルコール等）と水との混合溶媒等が挙げられる。中でもエマルジョン組成物を塗布する際の安全性や環境への影響を考慮すると、水性媒体100質量%中、水が50質量%以上であることが好適である。水性媒体は、好ましくは70質量%以上の水を含み、さらに好ましくは100質量%の水、すなわち水を媒体として用いることである。

[0016] 本発明のエマルジョン組成物を構成する水性媒体の量は、アミノ基含有重

合体粒子（固形分）を考慮して、エマルジョン組成物の全質量に対して、40～80質量％に設定すればよい。なお、本明細書において、固形分は後述の実施例に記載の方法により求めることができる。

[0017] （アミノ基含有重合体粒子）

本発明に係るアミノ基含有重合体粒子は、後述のカルボキシル基含有重合体粒子をアルキレンイミンによって変性されてなる。

[0018] アミノ基含有重合体粒子のアミン価の上限は、耐水性・耐溶剤性の観点から、好ましくは3.00mmol/g以下であり、より好ましくは2.00mmol/g以下である。アミノ基含有重合体粒子のアミン価の下限は、特に制限されないが、例えば0.10mmol/g以上である。なお、本明細書において、アミン価とは後述の実施例に記載の方法により求めることができる。

[0019] 本発明のエマルジョン組成物を構成するアミノ基含有重合体粒子の含有量は、エマルジョン組成物の仕上がり時の固形分が20～60質量％になるように考慮して適宜設定すればよく、より好ましくは30～50質量％である。固形分が20質量％未満では、本発明のエマルジョン組成物の生産性や製造コストの面から好ましくない。また、固形分が60質量％を超えると、エマルジョン組成物の粘度が増加して系全体の均一な分散や伝熱に影響を与えるため、凝集物の発生が増加して好ましくない。

[0020] 本発明のエマルジョン組成物が上述したような塗料、インキまたはプライマーとして優れた密着性を示すのは、構造中に含まれるアミノ基が、各種基材の表面上の水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、シリル基、金属等といった様々な置換基に対して強い相互作用を持つため、高い親和性を発現しているものであると推定される。

[0021] また、本発明のエマルジョン組成物が、製造時の凝集物が少なく貯蔵安定性、耐水・耐溶剤性に優れるのは、反応性乳化剤がカルボキシル基含有重合体粒子の構造中に取り込まれていることで、アルキレンイミンとの反応時または反応後において、pH変化によるエマルジョン破壊が起こりにくくなっ

ているからであると推定される。塗膜成型後は、乳化剤が接着面から溶出することがないため、連続的な被膜が形成されることで機械的強度が向上し、耐水・耐溶剤性に優れ長期において高い密着性を保持するものと推定される。なお、このメカニズムは推定によるものであり、本発明は当該メカニズムに何ら限定されるものではない。

[0022] (カルボキシル基含有重合体粒子)

本発明に係るカルボキシル基含有重合体粒子は、本発明に係るアミノ基含有重合体粒子を形成するための前駆体であり、水性媒体中で、少なくとも1種の不飽和カルボン酸を構成成分として含む単量体成分と反応性乳化剤とを乳化重合させることにより得られる。カルボキシル基含有重合体粒子の構成成分として、不飽和カルボン酸の他にエチレン性不飽和単量体を組み合わせることができる。

[0023] 不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸が挙げられる。これらは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができるが、重合性および取り扱いの容易さから、(メタ)アクリル酸の使用が好ましい。

[0024] エチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸*sec*-ブチル、(メタ)アクリル酸*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸*n*-ヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリロニトリル等の含窒素不飽和化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル系単量体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチル

エーテル及びビニルフェニルエーテル等のビニルエーテル系単量体、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド、並びにポリアルキレンオキシド骨格を含む（メタ）アクリル酸のエステル等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0025] 本発明に係る単量体成分は、好ましくは（メタ）アクリル酸と、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチルおよびスチレンからなる群から選択される少なくとも1種と、を含み、より好ましくは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチルおよびスチレンを含む。

[0026] なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は「アクリル酸」および／または「メタクリル酸」を意味する。

[0027] カルボキシル基含有重合体粒子に含まれるカルボキシル基の量（カルボキシル基含有量）は、好ましくは0.3～3.0 mmol/gである。よって、カルボキシル基含有量が0.3～3.0 mmol/gとなるように、単量体を配合すればよい。カルボキシル基含有量は、より好ましくは0.4～2.5 mmol/gであり、さらに好ましくは0.5～2.0 mmol/gである。なお、本明細書において、カルボキシル基含有量とは後述の実施例に記載の方法により求めることができる。

[0028] カルボキシル基含有量が0.3 mmol/g未満では、各用途において密着性が劣る。また、固形分あたりのカルボキシル基含有量が3.0 mmol/gを超える場合は、エマルジョンの分散安定性が劣ったり、フィルムや塗膜にした際に耐水性・耐溶剤性が低下したりするという欠点がある。

[0029] （反応性乳化剤）

本発明に係る反応性乳化剤としては、重合性基を有するアニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤等が好適であり、一種又は二種以上を用いることができるが、これらの中でも、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基、プロペニル基等の重合性基を有する乳化剤が好ましい。

[0030] アニオン系の反応性乳化剤としては、反応性アニオン系乳化剤、スルホコハク酸塩型反応性アニオン系乳化剤、アルケニルコハク酸塩型反応性アニオン系乳化剤等の一種または二種以上を用いることができる。スルホコハク酸塩型反応性アニオン系乳化剤の市販品としては、ラテムルS-120、S-120A、S-180及びS-180A（いずれも商品名、花王株式会社製）、エレミノールJS-20（旧エレミノールJS-2）（商品名、三洋化成工業株式会社製）、アデカリアソープSR-10、SR-20、SR-30（株式会社ADEKA製）等が挙げられる。アルケニルコハク酸塩型反応性アニオン系乳化剤の市販品としては、ラテムルASK（商品名、花王株式会社製）等が挙げられる。更に、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンスルフォネート塩（例えば、三洋化成工業株式会社製「エレミノールRS-3000（旧エレミノールRS-30）」、日本乳化剤株式会社製「アントックスMS-60」等）、アリルオキシメチルアルキルオキシポリオキシエチレンのスルフォネート塩（例えば、第一工業製薬株式会社製「アクアロンKH-05」、「アクアロンKH-10」等）等のアリル基を有する硫酸エステル（塩）、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム（例えば、花王株式会社製「ラテムルPD-104」等）等も用いることができる。

[0031] ノニオン系の反応性乳化剤としては、アリルオキシメチルアルコキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン（例えば、株式会社ADEKA製「アデカリアソープER-20」等）、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル（例えば、花王株式会社製「ラテムルPD-420」、「ラテムルPD-430」等）等の反応性を有するノニオン系乳化剤を1種又は2種以上を用いることができる。

[0032] 反応性乳化剤の使用量は、単量体成分100質量部に対して、好ましくは2.0～10質量部であり、好ましくは3.0～6.0質量部である。乳化剤の使用量が2.0質量部未満では、重合が困難であり、仮に重合できてもエマルジョン粒子の分散安定性に劣ったり、粒子径が大きくなり密着性が劣

ったりする。また、反応性乳化剤の使用量が10質量部を超える場合は、耐水性・耐溶剤性や密着性、安定性に劣る。

[0033] 反応性乳化剤の使用により、エマルジョンの乳化安定性や塗料、インキ等の耐水性、耐溶剤性および基材への密着性が向上する理由としては、次のように考えられるが、限定されるものではない。非反応性乳化剤であるアニオン性、カチオン性およびノニオン性の乳化剤は、一般的に分散対象である重合体との間に疎水性相互作用などの比較的弱い物理作用によりエマルジョンを形成しているため、外部ショックによる乖離が起こり易い。特に、カルボキシル基やアミノ基など極性の高い置換基を持つ化合物が分散対象の場合、pH変化等のショックによりエマルジョンの破壊が起こり、乳化剤は水や溶媒に溶出し、エマルジョン粒子も大きくなるために、凝集物が発生し、また基材に対する密着力や耐水性・耐溶剤性が低下すると考えられる。一方、反応性乳化剤の場合、乳化剤が分散対象である重合体と安定な共有結合を形成するため、製造時における凝集物の発生が抑制され、さらにエマルジョンの乳化安定性向上によりエマルジョン微粒子が維持されるために、各種基材に対して十分な密着性を示し、耐水性・耐溶剤性が向上するものと考えられる。

[0034] 上記反応性乳化剤と共に非反応性の乳化剤を使用することができる。非反応性乳化剤の使用量としては、反応性乳化剤と非反応性乳化剤との合計量が、単量体成分100質量部に対して、2.0～10.0質量部であればよく、好ましくは3.0～6.0質量部である。そのうち反応性乳化剤の使用量割合は20質量%以上になるように配合すればよく、好ましくは反応性乳化剤の使用量割合は50質量%以上である。反応性乳化剤の使用量割合が20質量%未満では、耐水・耐溶剤性や密着性、安定性に劣る。

[0035] 上記非反応性乳化剤としては、通常の乳化重合の際に用いられる公知の乳化剤を使用することができる。例えば、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性イオン性乳化剤等の各種の乳化剤を用いることができる。アニオン性乳化剤としては、ジアルキルスルホコハク酸塩、アル

キルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルジフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、高分子乳化剤等が挙げられる。更に、ノニオン性乳化剤としては、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、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アルキルジフェニルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレンジオール系乳化剤、ソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類、グリセリン高級脂肪酸エステル類、ポリカルボン酸系高分子乳化剤、ポリビニルアルコール等が挙げられる。また、カチオン性乳化剤としては、アルキル（アミド）ベタイン、アルキルジメチルアミンオキシド等が挙げられる。特殊乳化剤として、フッ素系乳化剤やシリコーン系乳化剤等が挙げられる。これらの乳化剤は、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

[0036] （重合開始剤）

単量体成分と反応性乳化剤とを乳化重合させる際、重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、*tert*-ブチルハイドロパーオキシドなどの過酸化物、アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。好ましくは、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性開始剤および水溶性のレドックス型開始剤系が好適である。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、重合体の分子量を調節するために、各種のアルコール類（カテコール類）やチオール類などの公知慣用の連鎖移動剤を用いてもよい。

[0037] 重合開始剤の添加方法としては、後述の通り、所定量の一部を反応器にあらかじめ添加しておき、乳化重合の際に残りの部分を連続的に添加する方法

（連続添加）と、断続的に添加する方法（断続添加）の二つの方法を用いることができ、いずれか一方または組み合わせて用いることができる。

[0038] （アルキレンイミン）

本発明で用いられるアルキレンイミンとしては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン及びブチレンイミンなどを使用できる。また、N－（2－アミノエチル）アジリジン、N－（2－アミノプロピル）アジリジン、N－（2－アミノエチル）プロピレンイミン等のN－（2－アミノアルキル）置換アルキレンイミンも同様に使用できる。アルキレンイミンは、好ましくはエチレンイミン、プロピレンイミンであり、より好ましくはエチレンイミンである。

[0039] アルキレンイミンの量としては、カルボキシル基含有重合体粒子に含まれるカルボキシル基の当量に対するアルキレンイミンの当量（当量比）が、0.5～2.0であればよく、好ましくは0.8～1.5である。前記当量比が0.5未満では、基材密着性に劣る。また、前記当量比が2.0を超えると、耐水性に劣る。

[0040] ＜エマルジョン組成物の製造方法＞

本発明の一形態は、不飽和カルボン酸から選択される少なくとも1種の単量体を含む単量体成分と反応性乳化剤とを乳化重合させて、カルボキシル基含有重合体粒子を調製する工程と、前記カルボキシル基含有重合体粒子をアルキレンイミンによって変性させて、アミノ基含有重合体粒子を調製する工程と、を有する、エマルジョン組成物の製造方法である。

[0041] 本発明のエマルジョン組成物の製造方法について述べるが、以下に限定されない。

[0042] （カルボキシル基含有重合体粒子を調製する工程）

カルボキシル基含有重合体粒子を調製する工程では、不飽和カルボン酸から選択される少なくとも1種の単量体を含む単量体成分と反応性乳化剤とを乳化重合させる。

[0043] 本工程では、単量体成分を乳化重合させるために、まず、水性媒体中に、

単量体成分と反応性乳化剤とを混合・攪拌して分散したプレエマルジョンとして反応器に添加するか、または、水性媒体、単量体成分と、反応性乳化剤をそれぞれ単独で反応器に添加する。所定量の単量体成分を含むプレエマルジョンまたは所定量の単量体成分を反応器に添加する場合、所定量を一括で添加する一括添加方法と、分割してその一部を添加し残りの部分は重合反応時に添加する分割添加方法が挙げられるが、重合反応時の温度を制御する観点から分割添加方法が好ましい。

[0044] 上記分割添加方法において残りの部分を添加する方法としては、プレエマルジョンまたは単量体成分を反応器に連続的に添加する方法（連続添加）と数回に分けて断続的に添加する方法（断続添加）を挙げることができ、連続添加と断続添加を併用してもよい。連続添加および断続添加のいずれにおいても、通常、反応器にはあらかじめプレエマルジョンまたは単量体成分の一部、水および反応性乳化剤、並びに重合開始剤の所定量の一部が添加されており、これに残りの単量体成分が添加される。単量体成分を添加する際に、重合開始剤の残り部分も同時に添加される。重合反応時の温度を制御するために重合開始剤の添加においても連続添加と断続添加の方法のいずれか一方を用いることができ、併用してもよい。

[0045] このようにして、カルボキシル基含有重合体粒子を含むエマルジョンを調製することができる。

[0046] 単量体成分を添加する速度は、急激な反応を抑制し反応を制御する観点から、重合の反応速度、重合容器の容量、冷却装置の除熱能力を考慮して決められる。通常、重合時間は0.5～20時間となるように添加が完了するような添加速度で添加することが好ましく、より好ましくは2～10時間で行うのが良い。

[0047] 本工程において、乳化重合する際の反応溶液の温度は、好ましくは60～95℃であり、より好ましくは70～90℃である。反応溶液温度が60℃未満の場合、重合時間が長くなってしまい、生産効率が低下し経済的ではない。また、反応溶液温度が95℃を超えると水性媒体の蒸発や熱負荷による

エマルジョンの崩壊が起こり、反応液中の凝集物の発生が増加するため好ましくない。

[0048] 乳化重合において反応熱を除去するために、必要に応じて温水、水蒸気または加熱したオイル等の熱媒が使用される。熱媒の上限温度については、好ましくは120℃以下であり、より好ましくは100℃以下である。熱媒の温度が120℃を超過すると、反応溶液に局所的な熱負荷がかかり凝集物の発生が増加するため好ましくない。

[0049] 本工程においては乳化重合の後に熟成が行われる。当該熟成とは、所定量の単量体成分の添加終了後、反応溶液中の未反応のモノマー成分の濃度を低下させることを目的としており、好ましくは反応液中に残存するモノマー成分の濃度が1質量%以下になることを表し、通常、反応液は60～95℃に維持される。60℃未満では、モノマー成分の反応速度が低下するため熟成完了に要するまでの時間が長くなり生産性や製造コストの面から好ましくない。また、95℃を超えると、溶媒の蒸発や熱負荷によるエマルジョンの崩壊が起こり、反応液中の凝集物の発生が増加するため好ましくない。熟成時間は、通常、1～5時間であり、好ましくは2～3時間である。

[0050] 重合時の圧力は常圧、減圧、加圧のいずれでもよく、通常、0～10 MPa G、好ましくは0～2 MPa Gで行う。反応液の熟成は、通常、0～10 MPa G、好ましくは0～2 MPa Gで行う。ここで、MPa G（メガパスカルゲージ）はゲージ圧力のことである。

[0051] 重合反応および熟成処理に使用する反応器は、特に限定されないが、重合中に凝集物が発生しないように、除熱、拡散、反応促進のため攪拌機を備えており、反応を制御するために温度計、冷却装置を備えているものが好適に用いられる。

[0052] （アミノ基含有重合体粒子を調製する工程）

アミノ基含有重合体粒子を調製する工程では、上記で調製したカルボキシル基含有重合体粒子をアルキレンイミンによって変性させる。

[0053] すなわち、本発明に係るアミノ基含有重合体粒子は、カルボキシル基含有

重合体粒子を含むエマルジョンにアルキレンイミンを添加し、アミノアルキル（例えば、アミノエチル）化反応させ、アルキレンイミンで変性することにより得られる。

[0054] 上記アルキレンイミンの添加は、カルボキシル基含有重合体粒子を含むエマルジョンが入った反応容器に、アルキレンイミンを連続で添加する方法（連続添加）とアルキレンイミンを数回に分けて断続的に添加する方法（断続添加）の二つの方法を挙げることができ、いずれか一方、または組み合わせて用いることができる。

[0055] アルキレンイミンを添加する際に、カルボン酸との中和反応による泡立ちや増粘、pH変化に伴う凝集物の発生が起こる場合には、反応を緩やかにする目的で、あらかじめ水で希釈したアルキレンイミンを使用することも可能である。また、上述の泡立ちや増粘を抑制するために、シリコーン系やポリエーテル系、鉱物油系などの公知慣用の消泡剤を添加することや、アルキレンイミン添加前にアンモニア水溶液を添加して一部のカルボン酸を部分中和することも可能である。

[0056] 本工程において、カルボキシル基含有重合体粒子とアルキレンイミンとを反応する際の反応溶液温度は、好ましくは25～80℃であり、より好ましくは30～70℃である。反応溶液温度が25℃未満の場合、アルキレンイミンの反応時間が長くなってしまい経済的ではない。また、反応溶液温度が、80℃を超えると熱負荷に加えて、アルキレンイミンとの急激な反応によるpHの変化がおこり、エマルジョンが崩壊して反応液中の凝集物が増加する。

[0057] 本工程において、反応熱を除去するために必要に応じて、反応器に備えた冷却装置に温水、水蒸気または加熱したオイル等の熱媒を使用するのがよい。熱媒の上限温度については、好ましくは100℃以下であり、より好ましくは90℃以下である。前記熱媒の温度を超過すると、反応溶液に局所的な熱負荷がかかり凝集物が増加するため好ましくない。

[0058] 本工程において熟成とは、アルキレンイミンの添加終了後、好ましくは反

応溶液中に残存するアルキレンイミンの濃度が100ppm以下になることを表し、反応液を50～70℃で熟成させる。50℃未満では、アルキレンイミンの反応が遅くなるため熟成完了に要するまでの時間が長くなり生産性や製造コストの面から好ましくない。また、70℃を超えると、熱負荷によるエマルジョンの崩壊が起こり、反応液中の凝集物が増加する。熟成時間は、通常、1～5時間であり、好ましくは2～3時間である。

[0059] アミノアルキル（例えば、アミノエチル）化反応時の圧力は常圧、減圧、加圧のいずれでもよく、通常、0～10MPaG、好ましくは0～2MPaGで行う。反応液の熟成は、通常、0～10MPaG、好ましくは0～2MPaGで行う。ここで、MPaG（メガパスカルゲージ）はゲージ圧力のことである。

[0060] アルキレンイミンの反応および熟成処理に使用する反応器は、特に限定されないが、重合中に凝集分が発生しないように、除熱、拡散、反応促進のため攪拌機を備えており、反応を制御するために温度計、冷却装置を備えているものが通常用いられる。

[0061] <エマルジョン組成物の用途>

本発明のエマルジョン組成物は、工業的には、紙・布・繊維・OPP、PETフィルムなどのプライマー、EVAなどの水性接着剤の密着性改良、エポキシ樹脂の架橋剤、エチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA）・ポリ酢酸ビニル（PVAc）・ポリビニルアルコール（PVA）の密着性改良、粘着剤の改質、塗料の密着性改良、顔料などの分散剤、ガラス・炭素繊維の表面改質、木材保存剤、ポリビニルアセタール系のフィルム用滑り止め剤、ポリアミド・ポリアセタール・ポリオレフィン・ポリエステル・PVC・ポリカーボネートなどの熱可塑性ポリマーの耐熱・耐油性向上、ポリオレフィンの静電気防止剤、環状酸無水物基を含有するポリマーの架橋剤、といった用途に広く使用することができる。特にOPP、PETフィルムなどのプライマー、EVAなどの水性接着剤、エポキシ樹脂の架橋剤、エチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA）・ポリ酢酸ビニル（PVAc）・ポリビニルアルコー

ル（PVA）の粘着剤、塗料の用途において好適に用いられる。

## 実施例

[0062] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0063] （カルボキシル基含有量の測定方法）

$$\text{カルボキシル基含有量 (mmol/g-s)} = (a / b \times 1000) / (c \times d / 100)$$

a : 不飽和カルボン酸仕込み量 (g)

b : 不飽和カルボン酸分子量 (g/mol)

c : カルボキシル基含有重合体粒子を含むエマルジョンの仕上がり量 (g)

d : カルボキシル基含有重合体粒子の量 (固形分) (質量%)。

[0064] （アミノ基含有重合体粒子 (固形分) の測定方法）

エマルジョン組成物約 1 g を秤量 (a) し、次いで、通風乾燥機 155℃、30 分間乾燥後の残分を測定 (b) し、以下の式より算出した。測定には秤量ビンを使用した。その他の操作については、JIS K 0067-1992 (化学製品の減量及び残分試験方法) に準拠した。

[0065] 固形分 (%) =  $(b / a) \times 100$ 。

[0066] （アミン価の測定方法）

エマルジョン組成物約 0.5 g を秤量 (a) し、次いで、純水を約 100 ml 加えてよく混合して均一な溶液とする。トルイジンブルー指示薬を約 0.1 ml 加えた後、0.1 mol/l-HCL 水溶液を加えて pH 3.0 に調整する。調製した溶液を 1/400 mol/l-PVSK 標準液にて滴定する。コロイドが発生し、溶液の色が青から紫色になった点を終点とする。

[0067] アミン価 (mmol/g-s) =  $(c \times d) / (a \times b / 100)$

ここで、 a : エマルジョンの採取量 (g)

b : エマルジョンの固形分 (質量%)

$c$  : P V S K の濃度 (  $\text{mol} / \text{l}$  )

$d$  : P V S K の滴定量 (  $\text{ml}$  ) 。

[0068] (粒径)

エマルジョン組成物を純水で固形分が約 0.01 質量%となるように希釈し、動的光散乱法による粒度分布測定器（大塚電子株式会社 F P A R - 1 0 0 0 など）を用いて測定した。

[0069] (最低造膜温度 (M F T) )

熱勾配試験機の上に置いたガラス板上に、エマルジョン組成物を厚さが 0.2 mm となるようにアプリケーションで塗工し、クラックが生じたところの温度（すなわち、M F T）を測定した。

[0070] <実施例 1>

(カルボキシ基含有重合体粒子を含むエマルジョンの調製)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量 0.5 L の反応器に水 : 157.7 g と S R - 3 0 （反応性乳化剤、株式会社 A D E K A 製） : 1.6 g を仕込み 75℃まで加熱した。別途調整したプレエマルジョン（プラスチック容器に水 : 71.3 質量部、S R - 3 0 : 6.4 質量部、メタクリル酸 : 28.8 質量部、メタクリル酸メチル : 28.8 質量部、スチレン : 32.0 質量部、アクリル酸ブチル : 70.4 質量部を張り込んで強撹拌したもの、モノマー濃度 : 70 質量%） : 23.8 g と 2.6 質量%過硫酸カリウム水溶液 : 6.15 g と、を加えて 20 分間反応した。その後、反応温度を 75℃～85℃に保ったまま、プレエマルジョンモノマー : 213.9 g と 3 質量%過硫酸カリウム水溶液 : 18.46 g を 2.5 時間かけて添加した。プレエマルジョンの添加終了後、80℃で 3 時間熟成しカルボキシ基含有重合体粒子を含むエマルジョンを得た（固形分 : 40 質量%、カルボキシ基含有量 : 2.00  $\text{mmol} / \text{g-s}$ ）。

[0071] (アミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物の調製)

得られたカルボキシ基含有重合体粒子を含むエマルジョン : 80 g を温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量 0.3 L の反応器に移し、水 : 22.

1 g を加えて 30℃まで加熱した。

[1 段目]

反応温度を 30℃に保ったまま 20 質量%エチレンジミン (E I) 水溶液 : 4.6 g を 10 分かけて加えた。その後、10 分間かけて反応温度を 30℃から 50℃へ昇温し、50℃で 40 分間熟成した。

[2 段目]

反応温度を 50℃に保ったまま 20 質量%エチレンジミン水溶液 : 4.6 g を 10 分かけて加え、その後 40 分間熟成した。

[3 段目]

反応温度を 50℃に保ったまま 20 質量%エチレンジミン水溶液 : 4.6 g を 10 分かけて加え、その後 1 時間熟成する。その後反応温度を 60℃まで上げて 2 時間熟成し、アミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物を得た (固形分 : 30 質量%、アミン価 : 0.68 mmol / g - s)。

[0072] <実施例 2>

プレエマルジョンの組成を、水 : 71.3 質量部、SR-30 : 6.4 質量部、メタクリル酸 : 14.4 質量部、メタクリル酸メチル : 43.2 質量部、スチレン : 32.0 質量部、アクリル酸ブチル : 70.4 質量部とし、20 質量%エチレンジミン水溶液のそれぞれの分割投入量を 2.3 g としたこと以外は実施例 1 と同様にしてアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物を得た (固形分 : 30 質量%、アミン価 : 0.30 mmol / g - s)。

[0073] <実施例 3>

プレエマルジョンの組成を、水 : 71.3 質量部、SR-30 : 6.4 質量部、メタクリル酸 : 8.0 質量部、メタクリル酸メチル : 51.2 質量部、スチレン : 32.0 質量部、アクリル酸ブチル : 68.8 質量部とし、20 質量%エチレンジミン水溶液のそれぞれの分割投入量を 1.3 g としたこと以外は実施例 1 と同様にしてアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物を得た (固形分 : 30 質量%、アミン価 : 0.16 mmol / g - s)。

）。

[0074] <実施例 4>

プレエマルジョンの組成を、水：71.3質量部、SR-30：6.4質量部、メタクリル酸：14.4質量部、メタクリル酸メチル：61.6質量部、アクリル酸ブチル：18.4質量部、メタクリル酸ブチル：65.6質量部とし、20質量%エチレンジアミン水溶液のそれぞれの分割投入量を2.3gとしたこと以外は実施例1と同様にしてアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物を得た（固形分：30質量%、アミン価：0.17mmol/g-s）。

[0075] <実施例 5>

20質量%エチレンジアミン水溶液のそれぞれの分割投入量を6.9gとしたこと以外は実施例1と同様にしてアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物を得た（固形分：30質量%、アミン価：1.61mmol/g-s）。

[0076] <実施例 6>

使用する反応性乳化剤をアントックスMS-60（日本乳化剤株式会社製）としたこと以外は実施例2と同様にしてアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物を得た（固形分：30質量%、アミン価：0.32mmol/g-s）。

[0077] <実施例 7>

使用する反応性乳化剤をアクアロンKH-10（第一工業製薬株式会社製）としたこと以外は実施例2と同様にしてアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物を得た（固形分：30質量%、アミン価：0.29mmol/g-s）。

[0078] <実施例 8>

使用する反応性乳化剤をラテムルPD-104（花王株式会社製）としたこと以外は実施例2と同様にしてアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物を得た（固形分：30質量%、アミン価：0.33mmol/g-s）。

s)。

[0079] <比較例 1>

SR-30 (反応性乳化剤、株式会社ADEKA製) をハイテノール 18E (非反応性乳化剤、第一工業製薬株式会社製) としたこと以外は実施例 1 と同様にしてアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物を得た (固形分: 30 質量%、アミン価:  $0.81 \text{ mmol/g-s}$ )。

[0080] <比較例 2>

(カルボキシ基含有重合体溶液の調製)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量 0.5 L の反応器にメトキシプロパノール: 197.7 g を仕込み、80℃まで加熱した。そこにあらかじめ混合した単量体成分 (メタクリル酸: 32.5 g、メタクリル酸メチル: 32.5、スチレン: 36.1 g、メタクリル酸ブチル: 79.3 g) を 4 時間かけて添加した。同時に、反応活性剤としてアゾイソブチロニトリル (AIBN): 4.4 g を 7 時間かけて 7 回にわたり分割添加し、その後 5.5 時間熟成しカルボキシ基含有重合体溶液を得た (固形分: 47 質量%、カルボキシ基含有量:  $2.00 \text{ mmol/g-s}$ )。

[0081] (エチレンジイミン付加)

得られたカルボキシ基含有重合体溶液を 35℃まで冷却した後、エチレンジイミン: 27.7 g を 2.5 時間かけて添加し、その後 40℃で 1 時間、75℃で 4 時間熟成した。

[0082] (中和工程)

反応温度を 60℃以下に保ったまま 38%塩酸水溶液: 50 g を 2.5 時間かけて添加し、その後 2 時間混合してアミノ基含有重合体溶液を得た (固形分: 49 質量%、アミン価:  $2.8 \text{ mmol/g-s}$ )。

[0083] 実施例 1～8 および比較例 1 で調製したアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物および比較例 2 で調製したアミノ基含有重合体溶液の構成を下記表 1 に示す。

[0084]

[表1]

| No.   | 乳化剤         | 重合開始剤   |                  | カルボキシル基<br>含有重合体粒子<br>含有量<br>(mmol/g-s) | EI 付加モル<br>当量<br>(EI/COOH) | アミン価              |                   | 粒径<br>(nm) | MFT<br>(°C) |
|-------|-------------|---------|------------------|-----------------------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|------------|-------------|
|       |             | 種類      | 量<br>(質量%/単量体成分) |                                         |                            | 理論量<br>(mmol/g-s) | 測定値<br>(mmol/g-s) |            |             |
| 実施例 1 | SR-30       | 過硫酸カリウム | 0.4              | 2.0                                     | 1.0                        | 2.0               | 0.68              | 101        | 16          |
| 実施例 2 | SR-30       | 過硫酸カリウム | 0.4              | 1.0                                     | 1.0                        | 1.0               | 0.30              | 89         | 28          |
| 実施例 3 | SR-30       | 過硫酸カリウム | 0.4              | 0.55                                    | 1.0                        | 0.55              | 0.16              | 78         | 24          |
| 実施例 4 | SR-30       | 過硫酸カリウム | 0.4              | 1.0                                     | 1.0                        | 1.0               | 0.17              | 109        | 45          |
| 実施例 5 | SR-30       | 過硫酸カリウム | 0.4              | 2.0                                     | 1.5                        | 3.0               | 1.61              | 107        | 12          |
| 実施例 6 | アトックス MS-60 | 過硫酸カリウム | 0.4              | 1.0                                     | 1.0                        | 1.0               | 0.32              | 93         | 29          |
| 実施例 7 | アクアロン KH-10 | 過硫酸カリウム | 0.4              | 1.0                                     | 1.0                        | 1.0               | 0.29              | 95         | 28          |
| 実施例 8 | ラテムル PD-104 | 過硫酸カリウム | 0.4              | 1.0                                     | 1.0                        | 1.0               | 0.33              | 88         | 29          |
| 比較例 1 | ハイテール 18E   | 過硫酸カリウム | 0.4              | 2.0                                     | 1.0                        | 2.0               | 0.81              | 105        | 20          |
| 比較例 2 | —           | AIBN    | 2.4              | 2.0                                     | 1.7                        | 3.0               | 2.80              | —          | —           |

[0085]      <機能評価>

（反応時の凝集物、貯蔵安定性の評価）

・ 反応時の凝縮物

調製直後のアミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物およびアミノ基含有重合体溶液をそれぞれ300メッシュのステンレス製フィルターで濾過し、凝縮物の質量を評価した。凝集物量／仕込み量（固形分）について、0.1質量%以下を○、0.1質量%超0.5質量%以下を△、0.5質量%超を×とした。結果を表2に示す。

[0086] ・ 外観

アミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物およびアミノ基含有重合体溶液をそれぞれ硬質ガラス瓶の中に常温、密閉条件下で保存し、各経過日数での凝集物の有無を目視で確認した。結果を表2に示す。

[0087] （基材密着性の評価）

アミノ基含有重合体を含むエマルジョン組成物またはアミノ基含有重合体溶液と酸化チタンとの質量比（固形分）が7：3になるようにそれぞれ加えて、その後、最終固形分が15質量%となるように水を加えて、十分に混合して顔料インク組成物を調製した。

[0088] バーコーター（RDS-No. 8、WET膜厚：20 $\mu$ m）を使用して、表面をコロナ処理した延伸ポリプロピレンフィルム（OPPフィルム）に顔料インク組成物を塗布し、80℃、5分間の条件で乾燥して膜厚：3.0 $\mu$ mのプライマー積層フィルムを得た。

[0089] 続いて、得られたプライマー積層フィルムの顔料インク塗膜面に布粘着テープ（ニチバン-102N）をローラーで圧着した後、角度：180°、引張り速度：300mm/minの条件で、剥離強度を測定した。

[0090] また、乾燥後のフィルムを25℃のイオン交換水に3日間浸漬させた後、80℃、5分間の条件で乾燥し、上記と同様に引張り強度を測定した。

[0091] 引張り試験に使用した機器は以下の通りである。

イマダ社製 電動計測スタンド MX-2-500N

イマダ社製 フォースゲージ ZTA-50N。

[0092] 結果を表 2 に示す。

[0093] なお、エマルジョン組成物単体から得られたプライマー積層フィルムについて同様の試験をおこなった際には、顔料インク組成物より高い密着性能を示すことを確認した。

[0094] (耐水性・耐溶剤性の評価)

下記の (1)、(2)、(3) のプライマー組成物を調整し、製膜後の耐水性・耐溶剤性を評価した。なお、各組成物の質量比は表 2 に示す。

(1) アミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物またはアミノ基含有重合体溶液（固形分：30 質量%）を水で希釈し固形分 20 質量%に調製した。

(2) アミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物またはアミノ基含有重合体溶液のアミン基（理論値）とエポキシ樹脂のエポキシ基の等量比が当量となるように、アミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物またはアミノ基含有重合体溶液とビスフェノール A 型エポキシエマルジョン（固形分：67 質量%、エポキシ価：3.64 mmol/g、品名：JER W3435R67、三菱ケミカル株式会社）とを加え、さらに水を加えて固形分 20 質量%となるように調製した。

(3) アミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物またはアミノ基含有重合体溶液のアミン基（理論値）とエポキシ樹脂のエポキシ基の等量比が当量となるように、アミノ基含有重合体粒子を含むエマルジョン組成物またはアミノ基含有重合体溶液とエチレングリコールジグリシジルエーテル（固形分：100%、エポキシ価：7.58 mmol/g、品名：デナコール EX-811、ナガセケムテックス株式会社）とを加え、さらに水を加えて固形分 20 質量%となるように調製した。

[0095] PTFE 製の型（50 mm×50 mm）に上記の組成物を 2.5 mL 流し込み（WET 膜厚：1000 μm）、80℃、72 時間の条件で乾燥し、膜厚：200 μm のフィルムを得た。

[0096] 得られたフィルムを 10 mm×10 mm の小片に切り分け、水またはアセ

トンに 25℃で3日間浸漬し、前後の質量測定値より体積変化率、および目視による外観変化で評価した。結果を表2に示す。

◎： 重量変化が10質量%以下、変色・曲りなし

○： 重量変化が20質量%以下、変色・曲り軽度

△： 重量変化が40質量%以下、変色・曲り有り

×： 重量変化が40質量%超。

[0097]

[表2]

| 項目              | 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  | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-----------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
| (安定性)           |       |        |        |       |       |        |        |        |       |       |
| 反応時凝縮物          | ○     | ○      | ○      | ○     | ○     | ○      | ○      | ○      | △     | ○     |
| 外観              |       |        |        |       |       |        |        |        |       |       |
| 反応直後            | ○     | ○      | ○      | ○     | ○     | ○      | ○      | ○      | ○     | ○     |
| 7日後             | ○     | ○      | ○      | ○     | ○     | ○      | ○      | ○      | ○     | ○     |
| 30日後            | ○     | ○      | ○      | ○     | ○     | ○      | ○      | ○      | △     | ○     |
| (基材密着性)         |       |        |        |       |       |        |        |        |       |       |
| 製膜直後            | 8.4 N | 14.6 N | 16.4 N | 9.7 N | 7.8 N | 15.2 N | 14.5 N | 14.8 N | 5.4 N | 5.8 N |
| 引張り強度           | 8.4 N | 9.9 N  | 9.7 N  | 9.6 N | 8.1 N | 9.6 N  | 9.8 N  | 9.5 N  | 6.4 N | —     |
| (耐水・耐溶剤性)       |       |        |        |       |       |        |        |        |       |       |
| 主剤              |       |        |        |       |       |        |        |        |       |       |
| 耐水性             | △     | △      | ◎      | ◎     | △     | △      | △      | △      | △     | ×     |
| 耐溶剤性            | △     | △      | ○      | ○     | △     | △      | △      | △      | △     | ×     |
| 主剤 + 芳香族系多価エポキシ |       |        |        |       |       |        |        |        |       |       |
| 主剤 (重量部)        | 100   | 100    | 100    | 100   | 100   | 100    | 100    | 100    | 100   | 100   |
| エポキシ (重量部)      | 25    | 12     | 7      | 12    | 37    | 12     | 12     | 12     | 25    | 35    |
| 耐水性             | △     | ◎      | ○      | ◎     | △     | ◎      | ○      | ◎      | △     | △     |
| 耐溶剤性            | ○     | ◎      | ◎      | ◎     | △     | ◎      | ◎      | ◎      | △     | △     |
| 主剤 + 脂肪族系多価エポキシ |       |        |        |       |       |        |        |        |       |       |
| 主剤 (重量部)        | 100   | 100    | 100    | 100   | 100   | 100    | 100    | 100    | 100   | 100   |
| エポキシ (重量部)      | 8     | 4      | 2      | 4     | 12    | 4      | 4      | 4      | 8     | 8     |
| 耐水性             | ○     | ◎      | ◎      | ◎     | ○     | ◎      | ◎      | ◎      | ○     | ○     |
| 耐溶剤性            | ○     | ◎      | ◎      | ◎     | ○     | ◎      | ◎      | ◎      | ○     | ○     |

[0098] 表 2 より、実施例 1 は、製造時における凝集物が少なく、貯蔵安定性も良

好であり、フィルム製膜直後および浸水後の剥離テストにおいても優れた密着性を示し、耐水性・耐溶剤性にも優れていることを示す。一方、反応性乳化剤を使用しない比較例 1 では、製造時における凝集物の生成が確認され、さらに浸水後の剥離テストにおいて密着強度の低下が確認された。これは反応性乳化剤を使用することで、エマルジョンの安定性が良好であるとともに、耐水性・耐溶剤性が向上されていることを表す。

[0099] また、実施例 1 ～ 8 に示すように、カルボキシル基含有重合体粒子に含まれるカルボキシ基の量が異なる例においても、優れた密着性を示し、さらに高い耐水性・耐溶剤性を有することが確認された。

[0100] 以上の結果から、本発明に係るアミノ基含有重合体を含むエマルジョン組成物は、製造時における凝集物が少なく貯蔵安定性も良好であり、さらに基材に対する密着性が高く、得られた製膜は耐水・耐溶剤性に優れることが理解できる。

[0101] 本出願は、2019 年 11 月 12 日に出願された日本国特許出願第 2019-204992 号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

## 請求の範囲

- [請求項1] 不飽和カルボン酸から選択される少なくとも1種の単量体を含む単量体成分と反応性乳化剤とを乳化重合させてなるカルボキシル基含有重合体粒子を、アルキレンイミンによって変性させてなるアミノ基含有重合体粒子を含む、エマルジョン組成物。
- [請求項2] 前記反応性乳化剤の量が、前記単量体成分100質量部に対して、2～10質量部である、請求項1に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項3] 前記カルボキシル基含有重合体粒子に含まれるカルボキシル基の含有量が、0.3～3.0mmol/gである、請求項1または2に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項4] 前記カルボキシル基含有重合体粒子に含まれるカルボキシル基の当量に対する前記アルキレンイミンの当量が、0.5～2.0である、請求項1～3のいずれか1項に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項5] プライマーとして使用される、請求項1～4のいずれか1項に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項6] 水性接着剤として使用される、請求項1～4のいずれか1項に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項7] 粘着剤として使用される、請求項1～4のいずれか1項に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項8] 塗料として使用される、請求項1～4のいずれか1項に記載のエマルジョン組成物。
- [請求項9] 不飽和カルボン酸から選択される少なくとも1種の単量体を含む単量体成分と反応性乳化剤とを乳化重合させて、カルボキシル基含有重合体粒子を調製する工程と、  
前記カルボキシル基含有重合体粒子をアルキレンイミンによって変性させて、アミノ基含有重合体粒子を調製する工程と、を有する、エマルジョン組成物の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/041876

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/30(2006.01)i; C08F 2/24(2006.01)i; C08F 20/04(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 133/02(2006.01)i; C09J 133/02(2006.01)i

FI: C08F8/30; C08F20/04; C08F2/24 A; C09D5/02; C09D133/02; C09D5/00 D; C09J133/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F8/30; C08F2/24; C08F20/04; C09D5/00; C09D5/02; C09D133/02; C09J133/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | JP 6-25630 A (IPPOSHA OIL INDUSTRIES CO., LTD.) 01<br>February 1994 (1994-02-01) claims, paragraphs<br>[0010]-[0012], examples | 1-4, 6-9<br>5         |
| A         | JP 2003-192722 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 09<br>July 2003 (2003-07-09)                                                      | 1-9                   |
| A         | JP 51-92837 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS,<br>INCORPORATED) 14 August 1976 (1976-08-14)                                       | 1-9                   |
| A         | JP 6-370 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 11 January<br>1994 (1994-01-11)                                                         | 1-9                   |
| A         | JP 62-41265 A (NIPPON OIL & FATS CO., LTD.) 23<br>February 1987 (1987-02-23)                                                   | 1-9                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2021 (14.01.2021)

Date of mailing of the international search report

26 January 2021 (26.01.2021)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/041876

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family  | Publication Date |
|-----------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| JP 6-25630 A                            | 01 Feb. 1994     | (Family: none) |                  |
| JP 2003-192722 A                        | 09 Jul. 2003     | (Family: none) |                  |
| JP 51-92837 A                           | 14 Aug. 1976     | (Family: none) |                  |
| JP 6-370 A                              | 11 Jan. 1994     | (Family: none) |                  |
| JP 62-41265 A                           | 23 Feb. 1987     | (Family: none) |                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 国際調査報告                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                  | 国際出願番号<br>PCT/JP2020/041876                                                                                                                                                                                    |
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C08F 8/30(2006.01)i; C08F 2/24(2006.01)i; C08F 20/04(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i;<br>C09D 5/02(2006.01)i; C09D 133/02(2006.01)i; C09J 133/02(2006.01)i<br>FI: C08F8/30; C08F20/04; C08F2/24 A; C09D5/02; C09D133/02; C09D5/00 D; C09J133/02 |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |
| B. 調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |
| 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C08F8/30; C08F2/24; C08F20/04; C09D5/00; C09D5/02; C09D133/02; C09J133/02                                                                                                                                                                         |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922 - 1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年<br>日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年<br>日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年                                                                                                                                      |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）<br>CAplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                               |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                               | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                | 関連する<br>請求項の番号                                                                                                                                                                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 6-25630 A（一方社油脂工業株式会社）01.02.1994（1994 - 02 - 01）<br>特許請求の範囲，[0010]-[0012]，実施例 | 1-4, 6-9                                                                                                                                                                                                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                  | 5                                                                                                                                                                                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 2003-192722 A（株式会社日本触媒）09.07.2003（2003 - 07 - 09）                             | 1-9                                                                                                                                                                                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 51-92837 A（大日本インキ化学工業株式会社）14.08.1976（1976 - 08 - 14）                          | 1-9                                                                                                                                                                                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 6-370 A（株式会社日本触媒）11.01.1994（1994 - 01 - 11）                                   | 1-9                                                                                                                                                                                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 62-41265 A（日本油脂株式会社）23.02.1987（1987 - 02 - 23）                                | 1-9                                                                                                                                                                                                            |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                           |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                |
| * 引用文献のカテゴリー<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                                            |                                                                                  | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |
| 国際調査を完了した日<br>14.01.2021                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                  | 国際調査報告の発送日<br>26.01.2021                                                                                                                                                                                       |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                            |                                                                                  | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>松元 洋 4J 4166<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457                                                                                                                                           |

国際出願番号  
PCT/JP2020/041876

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|-------------|-----|
| JP   | 6-25630     | A | 01.02.1994 | (ファミリーなし)   |     |
| JP   | 2003-192722 | A | 09.07.2003 | (ファミリーなし)   |     |
| JP   | 51-92837    | A | 14.08.1976 | (ファミリーなし)   |     |
| JP   | 6-370       | A | 11.01.1994 | (ファミリーなし)   |     |
| JP   | 62-41265    | A | 23.02.1987 | (ファミリーなし)   |     |