

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 24 日 (24.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/017031 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 51/00, C08K 5/12, C08F 265/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011450
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 10 日 (10.08.2004)
- (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2003-293784 2003 年 8 月 15 日 (15.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笠井 俊宏 (KA-
SAI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸
町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究
所内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興
和ビル 8 階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC PLASTISOL COMPOSITION

(54) 発明の名称: アクリル系プラスチゾル組成物

(57) Abstract: A plastisol composition comprising fine particles of an acrylic polymer and a plasticizer, wherein the fine acrylic polymer particles comprise primary particles having a core/shell structure and having an average particle diameter of 400 nm or larger, the shell being made of a polymer formed from a monomer composition comprising 55 to 80 mol% methyl methacrylate, less than 0.5 mol% monomer having carboxy or sulfo, and 19.5 to 45 mol% other copolymerizable monomer(s).

(57) 要約: アクリル系重合体微粒子及び可塑剤を含むプラスチゾル組成物であって、該アクリル系重合体微粒子がコア/シェル構造を有する一次粒子から成り、該一次粒子の平均粒子径が 400 nm 以上で且つシェル重合体を与える単量体組成が、メチルメタクリレート 55 ~ 80 mol%、カルボキシル基もしくはスルホン酸基含有単量体 0.5 mol% 未満、および他の共重合可能な単量体 19.5 ~ 45 mol% であるプラスチゾル組成物。



WO 2005/017031 A1

明 細 書

アクリル系プラスチゾル組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、アクリル系重合体を用いたプラスチゾル組成物に関し、特に塗膜の表面平滑性に優れたプラスチゾル組成物及びこれを用いた物品に関する。

背景技術

- [0002] 熱可塑性重合体の微粒子を可塑剤に分散してなるペースト状の材料はプラスチゾルと総称され、特に塩化ビニル系重合体を用いたプラスチゾルは塩ビゾルとして様々な産業分野で長年にわたり広く利用されている。近年では、アクリル系重合体を用いたプラスチゾル(以下アクリルゾルと略)も提案され、焼却時の有毒ガスが少ない点など環境適合性に優れた材料として注目されている。
- [0003] アクリルゾルとして使用可能な重合体に関する提案は多数あるが、代表的なものとして国際公開WO00/01748号パンフレットがあげられ、実用上十分にバランスの取れた性能を有するアクリルゾルを与えるものであり、これ以外にも例えば、特開昭53-144950号公報、特開平7-233299号公報、特開平8-3411号公報、及び、特開平8-295850号公報がある。
- [0004] これら先行技術に用いられているのは、いずれもコア/シェル構造を有する一次粒子を含む重合体であり、この構造によって可塑剤に対する相溶性をコントロールし、プラスチゾルに要求される基本性能である「貯蔵安定性」と「ゲル化成膜性」の両者を、アクリル系重合体でも満足させている。
- [0005] 国際公開WO00/01748号パンフレットでは、シェル重合体中にカルボキシル基やスルホン酸基など高極性の官能基を少量導入することにより、プラスチゾルの貯蔵安定性を高いレベルで実現しているが、このような重合体を用いたアクリルゾルの場合、塗膜の表面平滑性が低位となるため、高い平滑性を求められる用途に対しては必ずしも満足できるものではなかった。
- [0006] 特に表面平滑性が低下しやすい条件として、比較的低極性の可塑剤を配合した場合や、脂肪酸などで表面処理された無機フィラーを配合した場合が挙げられる。こう

した条件がとくに集中しやすい用途として自動車アンダーコートや自動車ボディーシーラーが挙げられる。例えば自動車ボディーシーラーの場合、ボディーシーラーの上に更に中塗り塗料や上塗り塗料がコーティングされ、その塗装外観が厳しく評価されるが、下地となるボディーシーラーの表面が十分に平滑でない場合には、結果として上塗り塗料の塗装外観が低位となる。

- [0007] このように、コア／シェル構造によりプラスチゾルの基本特性を満足しつつ、なおかつ塗膜の表面平滑性に優れるプラスチゾル用のアクリル系重合体は従来存在せず、塗装外観等の点で課題を抱えるのが現状であった。

発明の開示

- [0008] 本発明の目的は、プラスチゾルの基本特性に優れたアクリル系重合体微粒子のコア／シェル構造を維持しつつ、塗膜の表面平滑性に優れたアクリル系プラスチゾルを提供することと、ひいては外観品質の優れた物品、特に自動車アンダーコートやボディーシーラーを提供することにある。
- [0009] 本発明者らは上記課題に対して鋭意検討を行った結果、コア／シェル重合体のシェル部におけるカルボキシル基やスルホン酸基などの高極性官能基の量を一定レベル以下に抑制することで上記課題を解決できることを見出した。また、このような官能基を一定レベル以下にしたときに生じやすい貯蔵安定性の低下に対しては、一次粒子(コア／シェル粒子)の粒子径のアップやエポキシ基の導入などで回避できることを見出し、本発明に至った。
- [0010] すなわち本発明は、アクリル系重合体微粒子及び可塑剤を含むプラスチゾル組成物であって、該アクリル系重合体微粒子がコア／シェル構造を有する一次粒子から成り、該一次粒子の平均粒子径が400nm以上で且つシェル重合体を与える単量体組成が、メチルメタクリレート55〜80mol%、カルボキシル基もしくはスルホン酸基含有単量体0.5mol%未満、および他の共重合可能な単量体19.5〜45mol%(ただし合計を100mol%とする)であることを特徴とするプラスチゾル組成物である。
- [0011] また、上記プラスチゾル組成物において、アクリル系重合体微粒子のシェル重合体を与える単量体組成が、メチルメタクリレート55〜80mol%、炭素数2以上のアルコールの(メタ)アクリレート5〜45mol%、カルボキシル基もしくはスルホン酸基含有単

量体0.5mol%未満、および他の共重合可能なモノマー0〜40mol%（ただし合計を100mol%とする）であり、可塑剤が炭素数8〜10の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルを主成分とするものが好ましい。

[0012] さらに、上記プラスチック組成物において、アクリル系重合体微粒子がエポキシ基を含有するものであることが好ましい。

[0013] 本発明によりプラスチックとしての基本的な特性である成膜性と貯蔵安定性を維持しつつ、塗膜の平滑性を改良することが可能となった。また、アクリル系重合体微粒子にエポキシ基を導入することで、塗膜の機械的強度を向上させると同時に貯蔵安定性等を向上することも可能である。

[0014] 塗膜の平滑性の改良により、従来のアクリル系プラスチックでは実現が困難だった高外観の用途、例えば自動車アンダーコート、自動車ボディーシーラー等に応用することができるようになった。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明で用いるアクリル系重合体微粒子は、独立した粒子またはそれらの粒子が凝集した集合体（凝集粒子）であっても構わないが、その一次粒子がコア／シェル構造を有することが必要である。アクリル系重合体の場合、一次粒子をコア／シェル構造にしないとプラスチックの基本性能である貯蔵安定性とゲル化成膜性を両立できないためである。

[0016] 本発明にいうコア／シェル構造とは、コアおよびその外周を取り巻くシェルの少なくとも2層以上の複層構造を有するものをいい、3層以上の複層構造の場合のシェル部とは最外周層を、また、コア部とはシェル部を除いたそれ以外の内層に含まれる全ての成分をいう。アクリル重合体微粒子のコア部とシェル部の構成比率は、コア／シェル＝25／75〜70／30（質量%）とするのが好ましい。

[0017] 本発明で用いるアクリル系重合体微粒子のシェル部の重合体を与える単量体組成は、合計を100mol%としたとき、メチルメタクリレートが55〜80mol%、カルボキシル基もしくはスルホン酸基含有単量体が0.5mol%未満、および他の共重合可能なモノマーが19.5〜45mol%であることが必要である。メチルメタクリレートの比率が55mol%未満になるとプラスチックの貯蔵安定性が低下してしまい、逆に80mol%を

超えると得られる塗膜の柔軟性が低下したり塗膜から可塑剤がブリードアウトする等の弊害が生ずる。また、カルボキシル基もしくはスルホン酸基を含有する単量体の比率が0.5mol%以上であると、プラスチックの貯蔵安定性はアクリル系重合体微粒子の粒径いかんにかかわらず良好であるが、塗膜の表面平滑性が低下し塗膜の外観が低下する。カルボキシル基もしくはスルホン酸基を含有する単量体の比率を0.5mol%未満にすることにより、表面平滑性に対する悪影響は事実上問題ないレベルにまで抑制される。シェル部の重合体を与える単量体組成について、好ましくはメチルメタクリレートが65〜75mol%、カルボキシル基もしくはスルホン酸基含有単量体が0.5mol%未満、および他の共重合可能なモノマーが24.5〜35mol%である。この範囲にすることにより、より長期かつ高温での厳しい貯蔵安定性を要求される用途においても安定した粘度安定性を実現できるためである。

- [0018] カルボキシル基もしくはスルホン酸基含有単量体の比率を0.5mol%未満にまで低下させた場合、概してプラスチックの貯蔵安定性が低下する傾向にあるが、本発明ではアクリル系重合体微粒子の一次粒子の平均粒子径を400nm以上とすることによってこれら高極性官能基含有単量体を減らすことを可能としている。平均粒子径が400nm未満の場合には、プラスチックの貯蔵安定性が不足して増粘が顕著となる。なお、ここで平均粒子径とは「体積平均粒子径」のことをいう。また「一次粒子の粒子径」とはコア／シェル粒子の粒子径のことをいう。
- [0019] より長期にわたるプラスチックの貯蔵安定性のためには、平均粒子径は600nm以上が好ましく、800nm以上がより好ましい。800nm以上の場合には貯蔵安定性の向上だけでなく、プラスチックの更なる低粘度化も期待できる。
- [0020] シェル部の重合体を形成するのに用いられるカルボキシル基もしくはスルホン酸基含有単量体としては、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸2-サクシノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリル酸2-マレイノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸2-フタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリル酸2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸やアリルスルホン酸が挙げられる。カルボキシル基もしくは

スルホン酸基含有単量体は、0.5mol%未満の量で用いられ、全く使用しないことも可能である。

- [0021] これらの酸基含有単量体は、アルカリ金属塩等の円の形になっていることも可能であり、例えばカリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩等が上げられる。これらは水媒体中で重合する際に塩の形になることも可能であり、また重合後に塩の形になることも可能である。
- [0022] また、19.5〜45mol%の範囲で用いられる他の共重合可能なモノマーとしては、メチルアクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート等の直鎖アルキルアルコールの(メタ)アクリレート類；シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の環式アルキルアルコールの(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート類；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレート類；アセトアセトキエチル(メタ)アクリレート等のカルボニル基含有(メタ)アクリレート類；N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレート類；(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類などの多官能モノマー類；スチレン、 α -メチルスチレン等芳香族ビニル単量体；酢酸ビニル；ウレタン変性アクリレート類；エポキシ変性アクリレート類；シリコーン変性アクリレート類等が挙げられる。
- [0023] 本発明に用いるアクリル系重合体微粒子のシェル部の重合体には、各種官能基を有する単量体を共重合することによりこれら官能基を導入することが可能であるが、エポキシ基を導入することが好ましい。エポキシ基を導入すると、得られたプラスチゾルを加熱してゲル化成膜させる際にエポキシ基の反応性を利用して塗膜を架橋することが可能で、これにより塗膜の機械的強度を向上させることができる。エポキシ基の反応性は、プラスチゾルを加熱する一般的な条件に適しており、これ以外の反応性官能基よりも特に有用である。また、重合体を得る際にエポキシ基同士の反応等によ

り重合体粒子の内部でわずかな架橋結合が形成され、この存在がプラスチックの貯蔵安定性にとって有利となるためである。エポキシ基以外の官能基によって同様の操作を行うと、架橋結合の生成が進みすぎて熱可塑性を失う(すなわちプラスチックのゲル化成膜性の低下につながる)こともあるが、エポキシ基の場合にはごく一部が架橋結合の生成に寄与し、残る大半は重合体微粒子中に残存できるため利用価値が高い。

- [0024] 本発明のアクリル系重合体微粒子におけるテトラヒドロフラン不溶分の有無は任意である。テトラヒドロフラン不溶分は、分子量が極めて高いか架橋結合の存在等により三次元網目構造を形成することで発生するが、こうした不溶分の存在は塗膜の機械的強度を向上させるケースが多いので必要に応じて利用できる。
- [0025] アクリル系重合体微粒子のコア部の重合体を与える単量体組成は、(メタ)アクリル酸エステルを主成分(50モル%以上)とする限り特に限定されず、任意の単量体を共重合することが可能であり、具体的にはシェル部を与える単量体として例示したものと同様なものが使用できる。しかし、エチルメタクリレート、ノルマルブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートから選ばれる、少なくとも一種のメタクリレートまたはそれらの共重合体を50重量%以上含有した重合体にて構成するのが好ましい。このような重合体はジアルキルフタレート系可塑剤との相溶性が高く、上記モノマーの共重合量が50%以上の共重合体をコアとするアクリル重合体微粒子を含むアクリルゾルから形成した塗膜は、成膜後に可塑剤のブリードアウトが発生することがないので好ましい。
- [0026] アクリル系重合体微粒子の構造は、前述したようにその一次粒子がコア/シェル構造であること以外は特に限定しないが、プラスチックの基本性能を満足する限り、更なる機能付与を目的として付加的な構造を導入することは可能である。
- [0027] アクリル重合体微粒子のシェル部およびコア部の重合体の分子量は、アクリルゾルの用途によってもやや異なるが、シェル部およびコア部ともに重量平均分子量で10,000〜2,000,000 が好ましい。アクリル重合体のT_gは室温以上が好ましい。T_gが室温以下のアクリル重合体の粒子を用いて作ったアクリルゾルより形成した塗膜はタック性が発現しやすくなる傾向がある。

- [0028] 本発明に用いるアクリル系重合体を製造する方法は特に限定せず、乳化重合法、ソープフリー重合法、微細懸濁重合法、分散重合法、等が挙げられるが、コア／シェル構造を得る上で好ましいのは乳化重合法あるいはソープフリー重合法である。
- [0029] アクリル系重合体は乾燥粉体として微粒子化されたものが使用されるが、その詳細な性状や構造は問わない。例えば重合で得られた一次粒子が多数集合して凝集粒子(二次粒子)を形成することも可能であるし、またそれ以上の高次構造も可能である。ただしこのような凝集構造の場合、一次粒子同士が強固に結合せず、緩く凝集している状態が好ましく、これにより可塑剤中での一次粒子の微細で均一な分散が達成される。
- [0030] 本発明において、可塑剤はアクリル系重合体を可塑化する能力があれば各種のものが使用でき、例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル等のフタル酸ジアルキルエステル；フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸アルキルベンジル；フタル酸アルキルアリール；フタル酸ジベンジル；フタル酸ジアリール；あるいはリン酸トリクレシル等のリン酸トリアリール系、リン酸トリアルキル系、リン酸アルキルアリール系等のリン酸エステル；さらにはアジピンジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチルグリコールアジペート等のエーテル含有化合物；ポリエステル系可塑剤、エポキシ化大豆油等の大豆油系可塑剤等が挙げられる。これらの可塑剤は1種を単独で用いるだけでなく、2種以上の可塑剤を混合して用いることも可能である。特に好ましい可塑剤としては、炭素数が8〜10の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステル、具体的にはジ-*n*-オクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-*n*-ノニルフタレート、ジ-*i*-ノニルフタレート、ジ-*n*-デシルフタレート、ジ-*i*-デシルフタレートが挙げられる。これら可塑剤は、アクリル系重合体微粒子のシェル重合体に対して、室温では非相溶(十分に溶解速度が遅い)でありながら加熱時には相溶(十分に溶解速度が速い)という溶解速度バランスが最適なためである。エステル部の炭素数が8未満のものでは、室温での溶解速度が速くなり貯蔵安定性がやや低下傾向にあり、また、エステル部の炭素数が10より大きいものでは、加熱時の溶解速度が低下するのでゲル化成膜性がやや低下傾向にある。可塑剤は、アクリル

系重合体100質量部に対して50〜300質量部の範囲で用いることが好ましい。

- [0031] なお、上述した好ましい可塑剤を用いる場合、シェル部の重合体を与えるモノマー組成は、他の共重合可能なモノマーとして、炭素数2以上のアルコールの(メタ)アクリレートを5〜40mol% (シェル部の重合体を与える単量体組成の合計を100mol%とする)含有することが好ましい。炭素数2以上のアルコールの(メタ)アクリレートは、上述の可塑剤との相溶性が良好であるため、これを5mol%以上共重合することにより塗膜の柔軟性がきわめて良好となる。ただし、共重合比率が40mol%を超えるとシェルの相溶性が上がり過ぎて可塑剤に対して相溶性となり過ぎる傾向がある。
- [0032] アクリル系重合体の構造は、前述したようにその一次粒子がコア／シェル構造であること以外は特に限定しないが、プラスチゾルの基本性能を満足する限り、更なる機能付与を目的として付加的な構造を導入することは可能である。
- [0033] 本発明のプラスチゾル組成物は、任意の無機フィラー等を配合することが可能である。無機フィラーの種類は特に限定せず、例えば炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、パーライト、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪砂、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、ガラス粉末、酸化アルミニウム、フライアッシュ、シラスバルーン等が挙げられるが、配合量の点で特に比率が高く一般的なのは炭酸カルシウムである。
- [0034] なお、本発明が目的とする塗膜の表面平滑性がきわめて顕著に発揮されるのは、脂肪酸で表面処理された無機フィラーを配合する場合である。表面処理されたフィラーを用いると、プラスチゾル組成物の粘度が上昇したり流動性が失われたりして塗工性が顕著に低下し、結果として塗膜の表面平滑性が低下するケースが多い。こうした現象は用途によって問題にならないケースもあるが、高外観を要求される用途においては無視できない問題である。
- [0035] 本発明のプラスチゾル組成物には、必要に応じて酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、各種希釈溶剤(脂肪族系、イソパラフィン系、ナフテン系、等)、消泡剤、防黴剤、防臭剤、抗菌剤、界面活性剤、滑剤、紫外線吸収剤、香料、発泡剤、レベリング剤、接着剤、等を自由に配合することが可能である。
- [0036] 本発明のプラスチゾル組成物を用いる用途は特に限定しないが、特に改良効果の高い分野は上述したように表面処理をした無機フィラーを配合する用途である。この

中でも特に高度な塗装品質が要求される自動車用途に適したものであり、具体例としては自動車アンダーコートあるいは自動車ボディーシーラー等の用途が挙げられる。

実施例

[0037] 以下に、本発明を実施例に従いより具体的に説明する。なお文中の「部」は「質量部」を意味する。また、プラスチゾル組成物および塗膜の評価は以下によった。

[0038] (貯蔵安定性)

プラスチゾル組成物を25℃の恒温室にて保温し、3日後に取り出して再び粘度を計測した。プラスチゾルの増粘率は以下のように計算し、貯蔵安定性を評価した。なお粘度測定はプラスチゾルを25℃に維持した状態で、EMD型粘度計にて角度3度のコーンを用い、回転数10rpmにて測定した。

・増粘率＝貯蔵後の粘度／初期粘度×100(単位：%)

◎：ゲル化せず(増粘率20%未満)。

○：ゲル化せず(増粘率20%以上)。

×：ゲル化(増粘率測定不能)。

[0039] (塗膜の調製、及び強度・伸度の測定)

テフロンコートされた鉄板(厚さ1mm)の上に、得られたプラスチゾル組成物をウェット膜厚2mmとなるようにキャストし、これを140℃のギヤーオーブンに入れて20分間加熱した。得られた塗膜はJIS K-7113記載の手法に従い、ダンベル形状2号型に裁断して試験片とし、テンシロン試験機により引張試験時の破断強度及び破断伸度の計測を行った。なお試験速度は200mm／分、ロードセル定格980N、計測した時の環境温度は25℃である。

・強度(単位：MPa)

◎：2.0以上。

○：1.0以上2.0未満。

×：1.0未満。

・伸度(単位：%)

◎：400以上。

○: 300以上。

×: 300未満。

[0040] (平滑性)

得られた塗膜の光沢(60度グロス)を、光沢度計(日本電飾工業(株)製、PB-1M)により測定し、塗膜表面の平滑性の指標とした。測定は塗膜上の任意の異なる5ヶ所にて行い、その平均値を求めた。

○: 60以上。

×: 60未満。

[0041] <実施例1〜10および比較例1〜4>

(重合体(A1)の調製)

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した500mlの4つ口フラスコに純水150gを入れ、200rpmで攪拌しながら十分に窒素ガスを通気して純水中の溶存酸素を置換した。引き続き攪拌を継続しながら液温が80℃となるよう昇温した。内温が80℃に安定するよう温度制御を調節した後で、過硫酸カリウム0.05gを添加した。直ちに第1滴下としてモノマー混合物(Mc1)(メチルメタクリレート17.32g、*i*-ブチルメタクリレート22.68g)と乳化剤(ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムをモノマー100gあたり0.2g)を均一に溶解した混合液を20g/hrの速度で滴下し、その後1時間攪拌を継続してコア重合体ラテックスを得た。引き続き第2滴下としてモノマー混合物(Ms1)(メチルメタクリレート30.83g、*n*-ブチルメタクリレート29.17g)と乳化剤(ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムをモノマー100gあたり1.0g)を均一に溶解した混合液を20g/hrの速度で滴下し、その後1時間攪拌を継続してコア/シェル重合体ラテックスを得た。

[0042] 得られた重合体ラテックスを室温まで冷却した後、スプレードライヤー(大河原化工機(株)L8型)を用いて、入口温度150℃、出口温度65℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体微粒子(A1)を得た。

[0043] なお重合体微粒子(A1)を与えるモノマー組成をモル比に換算すると、コア重合体:メチルメタクリレート/*n*-ブチルメタクリレート=52.0/48.0、シェル重合体:メチルメタクリレート/*n*-ブチルメタクリレート=60.0/40.0である。またコア/シェル

比は質量比にして50／50である。

[0044] (重合体微粒子(A2)～(A9)、(A11)～(A13)の調製)

重合体微粒子(A1)と同様にして、重合体微粒子(A2)～(A9)、(A11)～(A13)を調製した。ただし、モノマー混合物として表1に記載のモノマー組成に変更した。モノマー混合物に対する乳化剤の添加量、混合液の滴下速度、噴霧乾燥の条件などは重合体微粒子(A1)の場合と同一とした。

[0045] (重合体微粒子(A10)の調製)

4つ口フラスコ中に最初に加える純水の量を70gとしたことを除き、重合体微粒子(A10)の調製と同様にして、重合体微粒子(A10)を調製した。重合体微粒子(A1)の調製と同様にして、重合体微粒子(A10)を調製した。ただし、モノマー混合物として表1に記載のモノマー組成に変更した。モノマー混合物に対する乳化剤の添加量、混合液の滴下速度、噴霧乾燥の条件などは重合体微粒子(A1)の場合と同一とした。

[0046] (重合体微粒子(A14)の調製)

4つ口フラスコ中に最初に純水150gだけでなく乳化剤(ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.1g)を加えたことを除き、ただし、モノマー混合物として表1に記載のモノマー組成に変更した。モノマー混合物に対する乳化剤の添加量、混合液の滴下速度、噴霧乾燥の条件などは重合体微粒子(A1)の場合と同一とした。

[0047] (プラスチゾルの調製)

重合体微粒子100部あたり、可塑剤としてジイソノニルフタレート(以下DINPと略)140部、及びフィラーとして炭酸カルシウム(備北粉化工業(株)製「ライトン26A」50部と「ソフトン1000」50部の混合物)100部を投入し、真空ミキサー((株)シンキー製ARV-200)にて脱泡攪拌(10秒間大気圧で混合した後、20mmHgに減圧して更に90秒間混合)を行い、均一なプラスチゾル組成物を得た。なお「ライトン26A」は脂肪酸処理された炭酸カルシウムであり、「ソフトン1000」は脂肪酸処理されていない重質炭酸カルシウムである。

[0048] <各例の考察>

以下に各実施例および比較例について考察する。

- [0049] 実施例1、2は、シェル重合体のメチルメタクリレート(MMA)を60mol%の一定とし、酸モノマーの比率を変更した場合であり、メタクリル酸(MAA)の比率が0.5mol%未満のときは、貯蔵安定性、塗膜の平滑性は良好である。比較例1は、MAAの比率は同じくが0.5mol%未満であるが、MMAの比率が55mol%より少ないため、プラスチックの貯蔵安定性が低下している。
- [0050] 実施例3及び4もシェル重合体の酸モノマーの比率が0.5mol%未満なので塗膜の平滑性が良好である。シェル重合体のメチルメタクリレートの比率が実施例1及び2に較べると高いが、80mol%より低いため、塗膜のガラス転移温度は十分に低く、したがって塗膜の伸度は低下することなく良好である。これに対して比較例2は、同じくMAAの比率が0.5mol%未満であるが、MMAの比率が80mol%より高いため、塗膜の伸度が低下している。
- [0051] 比較例3は、シェル重合体の酸モノマーが0.5mol%を上回っているので、塗膜の平滑性が低下し、粗い感じの塗膜が得られた。この状態は、光沢度の測定結果に反映されており、不適当であることが分かる。
- [0052] 実施例5及び6は、本発明の範囲内で重合体の組成を変更した例であり、いずれも物性上とくに問題点はなく良好である。
- [0053] 比較例4は、コア／シェル粒子の粒子径(一次粒子径)が400nmよりも小さい例である。この場合、得られるプラスチックがすぐにゲル化してしまい、貯蔵安定性が極めて不良である。
- [0054] 実施例7及び8は、エポキシ基含有モノマーを共重合した例であり、エポキシ基同士の間架橋反応などが進行すると推測され、塗膜強度が大幅に向上している。
- [0055] 実施例9も重合体中にエポキシ基を含有させた例であるが、コア重合体を構成する炭素数2以上のアルコールの(メタ)アクリレートの比率が5mol%未満と低いので塗膜の伸度は実用上十分であるものの、他の実施例と比較するとやや低位である。
- [0056] 実施例10は、一次粒子径が1000nm以上に達する重合体を用いた例であり、粒子径以外の構成は実施例8と同じである。この場合にはプラスチックの貯蔵安定性のレベルがより上位となっている。
- [0057] [表1]

重合体	モノマー組成物 Mc (mol%)	モノマー組成物 Ms (mol%)	Mc/Ms (wt%)	粒子径 (nm)
A 1	MMA/iBMA=52/48	MMA/nBMA=60/40	40/60	820
A 2	MMA/nBMA=52/48	MMA/nBMA/MAA=60/39.6/0.4	40/60	820
A 3	MMA/nBMA/iBMA=40/25/35	MMA/nBMA=75/25	60/40	780
A 4	MMA/nBMA/iBMA=40/25/35	MMA/nBMA/MAA=75/24.6/0.4	60/40	780
A 5	MMA/nBMA=40/60	MMA/nBMA/iBMA=65/5/30	35/65	800
A 6	MMA/nBMA=40/60	MMA/nBMA/iBMA=60/32/8	35/65	820
A 7	MMA/nBMA/GMA=40/58/2	MMA/nBMA/iBMA=65/5/30	35/65	800
A 8	MMA/nBMA/iBMA=45/25/35	MMA/nBMA/GMA=78/20/2	60/40	750
A 9	MMA/nBMA=50/50	MMA/GMA=77/23	50/50	780
A 1 0	MMA/nBMA=50/50	MMA/GMA=77/23	50/50	1200
A 1 1	MMA/nBMA=40/60	MMA/nBMA=50/50	50/50	800
A 1 2	MMA/nBMA=60/40	MMA/nBMA=85/15	50/50	760
A 1 3	MMA/nBMA=50/50	MMA/nBMA/MAA=75/24/1	50/50	760
A 1 4	MMA/iBMA=52/48	MMA/nBMA=60/40	40/60	330

表中の略号は以下の通り。

MMA メチルメタクリレート
n BMA n-ブチルメタクリレート
i BMA i-ブチルメタクリレート
GMA グリシジルメタクリレート
MAA メタクリル酸

[0058] [表2]

	重合体	ゾル物性	塗膜物性		
		貯蔵安定性	強度	伸度	平滑性
実施例 1	A 1	○	○	◎	○
実施例 2	A 2	○	○	◎	○
実施例 3	A 3	○	○	◎	○
実施例 4	A 4	○	○	◎	○
実施例 5	A 5	○	○	◎	○
実施例 6	A 6	○	○	◎	○
実施例 7	A 7	○	◎	◎	○
実施例 8	A 8	○	◎	◎	○
実施例 9	A 9	○	◎	○	○
実施例 1 0	A 1 0	◎	◎	◎	○
比較例 1	A 1 1	×	○	○	○
比較例 2	A 1 2	○	○	×	○
比較例 3	A 1 3	○	○	○	×
比較例 4	A 1 4	×	○	○	○

請求の範囲

- [1] アクリル系重合体微粒子及び可塑剤を含むプラスチゾル組成物であって、該アクリル系重合体微粒子がコア／シェル構造を有する一次粒子から成り、該一次粒子の平均粒子径が400nm以上で且つシェル重合体を与える単量体組成が、メチルメタクリレート55〜80mol%、カルボキシル基もしくはスルホン酸基含有単量体0.5mol%未満、および他の共重合可能な単量体19.5〜45mol% (ただし合計を100mol%とする)であることを特徴とするプラスチゾル組成物。
 - [2] アクリル系重合体微粒子のシェル重合体を与える単量体組成が、メチルメタクリレート55〜80mol%、炭素数2以上のアルコールの(メタ)アクリレート5〜45mol%、カルボキシル基もしくはスルホン酸基含有単量体0.5mol%未満、および他の共重合可能なモノマー0〜40mol% (ただし合計を100mol%とする)であり、可塑剤が炭素数8〜10の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルを主成分とする請求項1記載のプラスチゾル組成物。
 - [3] アクリル系重合体微粒子がエポキシ基を含有する請求項1記載のプラスチゾル組成物。
 - [4] 請求項1記載のプラスチゾル組成物を用いて得られる物品。
 - [5] 請求項1記載のプラスチゾル組成物を自動車アンダーコートとして使用する方法。
 - [6] 請求項1記載のプラスチゾル組成物を自動車ボディーシーラーとして使用する方法。
- 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L51/00, C08K5/12, C08F265/06		
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) Int.Cl ⁷ C08L51/00, C08K5/12, C08F265/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-273262 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Examples 6, 8, 12; (polymer particles (A5) (A7) (A11)) (Family: none)	1-6
A	WO 00/01748 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 January, 2000 (13.01.00), All references & US 2001-0016612 A1 & EP 1162217 A1	1-6
A	JP 8-3411 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96), All references (Family: none)	1-6
☐ 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 22 September, 2004 (22.09.04)		Date of mailing of the international search report 12 October, 2004 (12.10.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L51/00, C08K5/12, C08F265/06

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))

Int. Cl.⁷ C08L51/00, C08K5/12, C08F265/06

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

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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求の範囲の番号
X	JP 2000-273262 A (三菱レイヨン株式会社) 2000. 10. 03, 実施例 6, 8, 12 (重合体粒子 (A5) (A7) (A11)) (ファミ リーなし)	1-6
A	WO 00/01748 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2000. 01. 13, 全文献 & US 2001-0016612 A1 & EP 1162217 A1	1-6
A	JP 8-3411 A (三菱レイヨン株式会社) 1996. 01. 09, 全文献 (ファミ リーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

「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
「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
「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)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「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

「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

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 09. 2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455