

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5111726号
(P5111726)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F	2/00	(2006.01)	CO8F 2/00 A
CO8F	2/24	(2006.01)	CO8F 2/24 Z
CO8F	2/38	(2006.01)	CO8F 2/38
CO9D	5/02	(2006.01)	CO9D 5/02
CO9D	157/00	(2006.01)	CO9D 157/00

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-331661 (P2004-331661)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成16年11月16日(2004.11.16)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2006-143763 (P2006-143763A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成19年8月29日(2007.8.29)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体エマルジョンおよび塗料用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

付加開裂型連鎖移動剤および乳化剤の存在下で1種類以上の不飽和単量体(I)を乳化重合して得られたエマルジョン(A)中にて、1種類以上の不飽和単量体(II)を重合させて得られた共重合体エマルジョンであって、

前記付加開裂型連鎖移動剤の量が、不飽和単量体(I)100質量部に対して0.5~3質量部であり、

前記乳化剤の量が、不飽和単量体(I)と不飽和単量体(II)との合計100質量部に対して0.5~5質量部であり、

不飽和単量体(I)と不飽和単量体(II)との合計100質量%中、不飽和単量体(I)が10~30質量%であり、不飽和単量体(II)が90~70質量%であり、

前記不飽和単量体(I)より得られる重合体のガラス転移温度が、60~150であり、

前記不飽和単量体(II)より得られる重合体のガラス転移温度が、-70~20であることを特徴とする共重合体エマルジョン。

【請求項2】

付加開裂型連鎖移動剤が、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンであることを特徴とする請求項1記載の共重合体エマルジョン。

【請求項3】

請求項1または請求項2記載の共重合体エマルジョンを含有する塗料用組成物。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共重合体エマルジョンおよびこれを含む塗料用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の環境問題、健康問題への関心の高まりから、溶剤系塗料にかわり、水性塗料であるエマルジョン塗料が用いられるケースが増えてきている。建築用塗料についても、かなりエマルジョン塗料化が進んでいる。ところで、建築用塗料は、現場塗装を行う建築外用塗料と、工場塗装を行う建材用塗料とに大別される。特に、最近では、サイディング材等の使用量増加から、工場塗装されるケースが増えてきている。工場においては、通常、塗装された基材は、順次積載、保管される。その際、塗膜のポリマー自身が軟らかい場合、または、塗料に含まれる成膜助剤の揮散性が低く塗膜の乾燥性が悪い場合には、積載時に塗膜がくっつき、ブロッキングを起こすことがある。さらに、生産性を向上させるためにライン速度を上げた場合には、十分な乾燥時間をとれず、ブロッキングを起こしやすいという問題がある。

10

【0003】

ブロッキングを防止する方法としては、ポリマーのガラス転移温度を上げる方法がある。しかしながら、ポリマーを成膜させるために必要となる成膜助剤の量が多くなり、成膜助剤の揮散性が悪いと逆にブロッキングを起こしやすくなる場合がある。特に、耐侯性発現のために、シクロアルキル基や t -ブチル基等の低吸湿性官能基を有するモノマーを多く共重合した共重合体を用いた場合には、成膜助剤の揮散性が悪くなり、ブロッキングを起こすことが多い。

20

【0004】

また、ブロッキングを防止する方法としては、成膜助剤の使用量を低減する方法も考えられる。しかしながら、成膜助剤が少ないと、成膜性が損なわれ、ひいては塗膜物性の低下を生じることとなる。そのため、耐ブロッキング性と、塗膜強度、塗膜硬度等の塗膜物性とのバランスに優れたエマルジョン塗料が強く求められている。そこで、相反する特性を両立させる方法として、ブロック共重合体またはグラフト共重合体をエマルジョン塗料のポリマーとして用いることが考えられる。

30

【0005】

ブロック共重合体またはグラフト共重合体としては、末端に二重結合を有する重合体に、不飽和単量体を共重合させたものが知られている。

例えば、特許文献1には、カルボキシル基およびメルカプト基を有する連鎖移動剤および/またはカルボキシル基を有するアゾ系重合開始剤の存在下にヒドロキシル基を有する単量体を重合して、末端にカルボキシル基を有する重合体(マクロモノマー)を製造し、ついで、該重合体のカルボキシル基に、(メタ)アクリル酸グリシジルを反応させて、末端に二重結合を有する重合体を合成し、ついで末端に二重結合を有する重合体に、他の単量体を共重合させる方法が開示されている。

【0006】

また、付加開裂型連鎖移動剤の存在下で不飽和単量体を重合させることにより末端に二重結合を有する重合体を得られることが知られている(非特許文献1参照)。該文献には、例えば、 t -ブチルチオメチル)スチレンおよびラジカル重合開始剤の存在下でスチレンを重合させて、末端に二重結合を有する重合体を得て、ついで該重合体にアクリル酸エチルを共重合させる方法が記載されている。また、特許文献2には、付加開裂型連鎖移動剤として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを用いたグラフト共重合体の製造方法が記載されている。

40

【0007】

しかしながら、これら文献に記載されたブロック共重合体またはグラフト共重合体は、エマルジョン塗料用に検討されたものではない。特に、これらブロック共重合体またはグ

50

ラフト共重合体を含む共重合体エマルジョンを塗料として用いたときに、塗料に要求される特性のうち極めて重要な成膜性、耐ブロッキング性、および塗膜硬度を満足するものは開発されていない。

【特許文献 1】特開平 1 - 2 4 5 0 0 1 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 2 9 5 4 号公報

【非特許文献 1】「プロGRESS・イン・パシフィック・ポリマー・サイエンス (Progress in Pacific Polymer Science)」、1991年、p. 77 - 88

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

よって、本発明の目的は、成膜性、耐ブロッキング性、塗膜硬度、塗膜強度に優れた塗膜を形成する共重合体エマルジョン、およびこれを含む塗料用組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の共重合体エマルジョンは、付加開裂型連鎖移動剤および乳化剤の存在下で1種類以上の不飽和単量体 (I) を乳化重合して得られたエマルジョン (A) 中にて、1種類以上の不飽和単量体 (II) を重合させて得られた共重合体エマルジョンであって、前記付加開裂型連鎖移動剤の量が、不飽和単量体 (I) 100質量部に対して0.5~3質量部であり、前記乳化剤の量が、不飽和単量体 (I) と不飽和単量体 (II) との合計100質量部に対して0.5~5質量部であり、不飽和単量体 (I) と不飽和単量体 (II) との合計100質量%中、不飽和単量体 (I) が10~30質量%であり、不飽和単量体 (II) が90~70質量%であり、前記不飽和単量体 (I) より得られる重合体のガラス転移温度が、60~150 であり、前記不飽和単量体 (II) より得られる重合体のガラス転移温度が、-70~20 であることを特徴とするものである。

20

【0010】

ここで、付加開裂型連鎖移動剤が、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンであることが望ましい。

また、本発明の塗料用組成物は、本発明の共重合体エマルジョンを含有することを特徴する。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明の共重合体エマルジョンおよび塗料用組成物によれば、成膜性、耐ブロッキング性、塗膜強度、塗膜硬度に優れた塗膜が得られる。このような塗料用組成物は、建築用塗料、特に、弾性塗料、光沢塗料等のコーティング用塗料として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

< 共重合体エマルジョン >

本発明の共重合体エマルジョンは、付加開裂型連鎖移動剤の存在下で1種類以上の不飽和単量体 (I) を乳化重合して得られたエマルジョン (A) 中にて、1種類以上の不飽和単量体 (II) を重合させて得られた共重合体エマルジョンであり、不飽和単量体 (I) より得られる重合体のセグメントと、不飽和単量体 (II) より得られる重合体のセグメントとからなるブロック共重合体またはグラフト共重合体が水に分散したものである。

40

【0013】

(不飽和単量体 (I))

不飽和単量体 (I) は、これより得られる重合体のガラス転移温度 (以下、T_gとも記す) が60~150、好ましくは70~140 となるように、公知の不飽和単量体の中から選択された1種類の不飽和単量体または複数種類の不飽和単量体の混合物である。

【0014】

50

選択しうる不飽和単量体 (I) としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸ハーフエステル、マレイン酸ハーフエステル等のカルボキシル基含有不飽和単量体；スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸基含有不飽和単量体；メタクリル酸ヒドロキシエチル等の水酸基含有不飽和単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル、グリシジリアリルエーテル等のエポキシ基含有不飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有単量体；シリコン変性不飽和単量体；(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル等のアミノ基含有不飽和単量体等が挙げられる。本発明において、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸および/またはメタアクリル酸を意味し、(メタ)アクリルアミドは、アクリルアミドおよび/またはメタアクリルアミドを意味する。

【0015】

不飽和単量体 (I) より得られる重合体の Tg は、60 ~ 150 であり、70 ~ 140 が好ましい。不飽和単量体 (I) より得られる重合体の Tg が 60 より低い場合には、共重合体エマルジョンから得られる塗膜の耐ブロッキング性が損なわれる。不飽和単量体 (I) より得られる重合体の Tg が 150 より高い場合には、成膜性が損なわれる。

【0016】

本発明において、Tg は、重合体を構成する各不飽和単量体の単独重合体の Tg と、各不飽和単量体の質量割合とに基づいた計算法によって求められた Tg を表す。具体的には、各不飽和単量体の単独重合体の Tg (絶対温度) を、それぞれ Tg1、Tg2、Tg3、・・・とし、各不飽和単量体の質量割合 (質量%) を、それぞれ W1、W2、W3、・・・とした場合、重合体の Tg は下記式 (1) で求められる。

$$100 / Tg = W1 / Tg1 + W2 / Tg2 + W3 / Tg3 + \dots \quad (1)$$

【0017】

不飽和単量体 (I) の使用量は、不飽和単量体 (I) と不飽和単量体 (II) との合計 100 質量% 中、10 ~ 30 質量% である。不飽和単量体 (I) が 10 質量% より少ない場合、共重合体エマルジョンから得られる塗膜の耐ブロッキング性が損なわれる。不飽和単量体 (I) が 30 質量% より多い場合、成膜性が悪くなる。

【0018】

(不飽和単量体 (II))

不飽和単量体 (II) は、これより得られる重合体の Tg が -70 ~ 20、好ましくは -40 ~ 0 となるように、公知の不飽和単量体の中から選択された 1 種類の不飽和単量体または複数種類の不飽和単量体の混合物である。

【0019】

選択しうる不飽和単量体 (II) としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸ハーフエステル、マレイン酸ハーフエステル等のカルボキシル基含有不飽和単量体；スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸基含有不飽和単量体；メタクリル酸ヒドロキシエチル等の水酸基含有不飽和単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル、グリシジリアリルエーテル等のエポキシ基含有不飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド

等のアミド基含有単量体；シリコン変性不飽和単量体；（メタ）アクリル酸N，N - ジメチルアミノエチル等のアミノ基含有不飽和単量体等が挙げられる。

【0020】

不飽和単量体（II）より得られる重合体のTgは、-70～20であり、-40～0が好ましい。不飽和単量体（II）より得られる重合体のTgが-70より低い場合には、共重合体エマルジョンから得られる塗膜の耐ブロッキング性が損なわれるので好ましくない。不飽和単量体（II）より得られる重合体のTgが20より高い場合には、共重合体エマルジョンの成膜性能が悪くなったり、塗膜の外観が劣る可能性がある。

【0021】

不飽和単量体（II）の使用量は、不飽和単量体（I）と不飽和単量体（II）との合計100質量%中、90～70質量%である。不飽和単量体（II）が90質量%より多い場合、共重合体エマルジョンから得られる塗膜の耐ブロッキング性が損なわれる。不飽和単量体（II）が70質量%より少ない場合、成膜性が悪くなる。

【0022】

（付加開裂型連鎖移動剤）

付加開裂型連鎖移動剤の存在下で不飽和単量体（I）を重合した場合、不飽和単量体（I）より得られる重合体は、末端に二重結合を有する。この末端の二重結合に不飽和単量体（II）を共重合させることにより、ブロック共重合体またはグラフト共重合体が得られる。

【0023】

付加開裂型連鎖移動剤としては、例えば、 α -プロモメチルスチレン、 α -フェノキシメチルスチレン、 α -アルキルチオメチルスチレン、 α -t-ブチルペルオキシメチルスチレン、 α -ベンジルオキシスチレン、メチル- α -フェノキシメチルアクリレート、メチル- α -アルキルチオメチルアクリレート、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち、臭気が少ないため取り扱いやすいこと、および比較的安価で工業的に入手しやすいことから、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが好ましい。

【0024】

付加開裂型連鎖移動剤の使用量は、不飽和単量体（I）100質量部に対して0.5～3質量部であり、1～2質量部が好ましい。付加開裂型連鎖移動剤が不飽和単量体（I）100質量部に対して0.5質量部より少ない場合には、得られる塗膜の耐ブロッキング性が損なわれる。付加開裂型連鎖移動剤が不飽和単量体（I）100質量部に対して3質量部より多い場合には、乳化重合の反応速度が遅くなったり、安定に乳化重合を行うことができなくなったりする。付加開裂型連鎖移動剤の添加方法は、特に限定はなく、乳化重合の際、フラスコ中に仕込んでよく、不飽和単量体（I）と一緒に滴下してもよい。

【0025】

（重合開始剤）

乳化重合の際には、必要に応じて重合開始剤を用いてもよい。重合開始剤は、ラジカル重合を開始させるためのラジカルを発生させる化合物である。該重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、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、t-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）等のアゾ系化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。また、過酸化水素系の重合開始剤とともに、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート等の還元剤を併用したレドックス系重合開始剤も用いることができる。

重合開始剤の使用量は、通常、不飽和単量体（I）と不飽和単量体（II）との合計100質量部に対して、0.01～5質量部である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

(乳 化 剤)

乳化重合の際には、必要に応じて乳化剤を用いてもよい。乳化剤としては、例えば、ラウリル硫酸エステルナトリウム、ミリスチル硫酸エステルナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム等のアルキルアリアルスルホン酸塩類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類；ラウリン酸アンモニウム、ステアリン酸カリウム等の脂肪酸塩類；ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤類；ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル類；ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンアルキルエステル類等の親水性の非イオン性乳化剤類；セチルピリジニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムブロミド等のカチオン性乳化剤類等が挙げられる。乳化剤は1種を単独で、または2種以上を組み合わせ

10

【 0 0 2 7 】

乳化剤の使用量は、不飽和単量体 (I) と不飽和単量体 (II) との合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 ~ 5 質量部が好ましい。乳化剤が 5 質量部より多くなると、塗膜の耐水性が悪くなるおそれがある。乳化剤が 0 . 5 質量部より少なくなると、安定に乳化重合を行うことができなくなるおそれがある。

20

【 0 0 2 8 】

(共 重 合 エ マ ル ジ ョ ン の 製 造)

本発明の共重合エマルジョンは、付加開裂型連鎖移動剤の存在下で不飽和単量体 (I) を乳化重合し、その後、不飽和単量体 (II) を重合させて得られることを特徴とする。具体的には、乳化剤、重合開始剤、付加開裂型連鎖移動剤の存在する水性媒体中で不飽和単量体 (I) の乳化重合を行い、末端に二重結合を有する共重合体粒子のエマルジョンを製造し、ついで、共重合体粒子のエマルジョン中で不飽和単量体 (II) を重合することでブロック共重合体またはグラフト共重合体を得る方法を例示できる。

【 0 0 2 9 】

不飽和単量体 (I) および不飽和単量体 (II) を重合する時の反応温度は、 8 5 ~ 9 5 が好ましい。反応温度が 8 5 より低いと、付加開裂型連鎖移動剤が共重合して消費されてしまうため、共重合体中のブロック共重合体またはグラフト共重合体の割合が減少したり、得られる共重合体の分子量が所望の分子量よりも大きくなりやすい。反応温度が 9 5 を超えると、水の蒸発速度が大きくなるため、安定に乳化重合を行うことができなくなるおそれがある。不飽和単量体 (I) および不飽和単量体 (II) を重合する時の反応時間は、各 1 ~ 8 時間が好ましい。

30

【 0 0 3 0 】

カルボキシル基を有する不飽和単量体を共重合して、重合の開始時または終了後に塩基性物質を加えて pH を調整することにより、エマルジョンの重合安定性、凍結安定性、機械的安定性、化学的安定性等を向上させることができる。この場合、得られるエマルジョンの pH が 7 以上となるように調整することが好ましい。塩基性物質としては、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

40

【 0 0 3 1 】

(塗 料 用 組 成 物)

本発明の塗料用組成物は、本発明の共重合エマルジョンを塗膜形成成分として含有するものである。

本発明の塗料用組成物には、必要に応じて他の塗膜形成成分として従来公知のエマルジョン、水溶性樹脂等を適宜加えてもよい。また、共重合エマルジョン中の共重合体粒子が架橋性官能基を有する場合には、これと反応しうる架橋剤を配合してもよい。架橋剤とし

50

ては、例えば、イソシアネート基を含有する化合物、ジヒドラジド化合物等が挙げられる。本発明の塗料用組成物には、さらに必要に応じて、可塑剤、有機溶剤等の成膜助剤；着色顔料、体質顔料等の顔料類；顔料分散剤、硬化触媒、消泡剤、増粘剤、防腐剤、凍結防止剤等の添加剤等を適宜配合してもよい。

【0032】

本発明の共重合体エマルジョンおよび塗料用組成物にあっては、これらに含まれる共重合体が不飽和単量体(I)より得られる、Tgが60～150の重合体のセグメントと、不飽和単量体(II)より得られる、Tgが-70～20の重合体のセグメントとからなるものであるため、成膜性、耐ブロッキング性、塗膜強度、塗膜硬度に優れた塗膜が得られる。すなわち、共重合体がTgが大きく異なる2つのセグメントを有することにより、耐ブロッキング性と、成膜性、塗膜強度、塗膜硬度等との相反する特性を両立させることができる。

10

【実施例】

【0033】

以下実施例によって本発明をさらに説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。また、実施例中、特に断りのない限り、「部」および「%」は、それぞれ質量部および質量%を意味する。

【0034】

実施例および比較例にて得られたエマルジョン、および該エマルジョンから得られた塗膜の各物性は次の方法で測定した。

20

(1) エマルジョン粘度：

得られたエマルジョンを恒温水槽にて23に保温した後、BH型粘度計を用いて、回転数20rpmにおいて1分後の粘度(単位：mPa・S)を測定した。

(2) 引張強度：

エマルジョンから得られた乾燥塗膜を1cm×3cm×0.05cmの大きさに切り取り、テンシロン測定器により引張試験、(引張速度100mm/分)を行い、強度(kgf/cm²)と伸度(%)を測定した。

【0035】

(3) 耐ブロッキング性：

エマルジョンから得られた乾燥塗膜の耐ブロッキング性を指触により下記基準で評価した。

30

- ：全く粘着性が認められない
- ：僅かに粘着性が認められるが実用上問題ない。
- ：粘着性が認められ、実用上問題あり。
- ×：粘着性が大きく、実用上問題あり。

【0036】

(4) 表面硬度：

表面硬度は、スワードロッカー硬度計を用いて測定した。測定標準は、ガラス板が50回、ポリメタアクリル酸メチル板が20回とした。実用上、塗膜としてスワードロッカー硬度が5回以上であることが好ましい。

40

(5) 成膜性

室温25、湿度50%(RH)の条件下で2mm厚みのガラス板上にエマルジョンを乾燥後の膜厚が50μmとなるように塗布し、一週間乾燥させた。そして、乾燥塗膜表面を目視で観察し、塗膜の表面に亀裂がない場合とし、塗膜の表面に亀裂がある場合×とした。

【0037】

[実施例1]

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水520部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8部、過硫酸カリウム0.5部および2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(日本油脂(株)、商品名

50

：ノフマーMSD) 1部を仕込み、攪拌しつつ内部温度を85 に上げた。別容器にて、脱イオン水50部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部を溶解し、その中に不飽和単量体(I)として、メタアクリル酸メチル100部、メタアクリル酸2部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル2部の混合溶液を加え、攪拌して乳化物を調製し、これを1時間かけて4つ口フラスコ中へ連続滴下した。反応中は内部温度を85 に保った。滴下終了後、1時間攪拌した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(I)より得られる重合体のTgは、105 である。

【0038】

ついで、4つ口フラスコの内部温度を85 に保った状態で、さらに不飽和単量体(II)としてメタアクリル酸メチル160部、アクリル酸2-エチルヘキシル240部、メタアクリル酸8部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル8部の混合溶液を3時間かけて滴下した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(II)より得られる重合体のTgは、-20 である。その後、4つ口フラスコの内部温度を85 に保って2時間反応させてから冷却し、冷却後さらに10%アルカリ溶液14部をpH調整のために添加し、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.2%であった。

10

【0039】**[実施例2]**

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水500部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム7部、過硫酸カリウム0.5部および2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1部を仕込み、攪拌しつつ内部温度を85 に上げた。別容器にて、脱イオン水70部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3部を溶解し、その中に不飽和単量体(I)として、メタアクリル酸メチル150部、メタアクリル酸3部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル3部の混合溶液を加え、攪拌して乳化物を調製し、これを1時間かけて4つ口フラスコ中へ連続滴下した。反応中は内部温度を85 に保った。滴下終了後、1時間攪拌した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(I)より得られる重合体のTgは、105 である。

20

【0040】

ついで、4つ口フラスコの内部温度を85 に保った状態で、さらに不飽和単量体(II)としてメタアクリル酸メチル140部、アクリル酸2-エチルヘキシル210部、メタアクリル酸7部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル7部の混合溶液を3時間かけて滴下した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(II)より得られる重合体のTgは、-20 である。その後、4つ口フラスコの内部温度を85 に保って2時間反応させてから冷却し、冷却後さらに10%アルカリ溶液14部をpH調整のために添加し、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.5%であった。

30

【0041】**[実施例3]**

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水525部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム7部、過硫酸カリウム0.5部および2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1部を仕込み、攪拌しつつ内部温度を85 に上げた。別容器にて、脱イオン水45部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部を溶解し、その中に不飽和単量体(I)として、メタアクリル酸メチル50部、メタアクリル酸1部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル1部の混合溶液を加え、攪拌して乳化物を調製し、これを1時間かけて4つ口フラスコ中へ連続滴下した。反応中は内部温度を85 に保った。滴下終了後、1時間攪拌した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(I)より得られる重合体のTgは、105 である。

40

【0042】

ついで、4つ口フラスコの内部温度を85 に保った状態で、さらに不飽和単量体(II)としてメタアクリル酸メチル180部、アクリル酸2-エチルヘキシル270部、メタアクリル酸9部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル9部の混合溶液を3時間かけて滴下した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(II)より得られる重合体のTgは

50

、 - 20 である。その後、4つ口フラスコの内部温度を85 に保って2時間反応させてから冷却し、冷却後さらに10%アルカリ溶液14部をpH調整のために添加し、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.2%であった。

【0043】

[実施例4]

2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを2部用いた以外は、実施例1と同様に行い、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.1%であった。

【0044】

[実施例5]

不飽和単量体(I)を、メタアクリル酸メチル85部、アクリル酸2-エチルヘキシル15部、メタアクリル酸2部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル2部に代えた以外は、実施例1と同様に行い、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.3%であった。また、上記式(1)から計算される、不飽和単量体(I)より得られる重合体のTgは、60 である。

【0045】

[実施例6]

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水520部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム7部、過硫酸カリウム0.5部および2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1部を仕込み、攪拌しつつ内部温度を85 に上げた。別容器にて、脱イオン水50部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部を溶解し、その中に不飽和単量体(I)として、メタアクリル酸メチル100部、メタアクリル酸2部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル2部の混合溶液を加え、攪拌して乳化物を調製し、これを1時間かけて4つ口フラスコ中へ連続滴下した。反応中は内部温度を85 に保った。滴下終了後、1時間攪拌した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(I)より得られる重合体のTgは、105 である。

【0046】

ついで、4つ口フラスコの内部温度を85 に保った状態で、さらに不飽和単量体(II)としてメタアクリル酸メチル260部、アクリル酸2-エチルヘキシル140部、メタアクリル酸8部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル8部の混合溶液を3時間かけて滴下した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(II)より得られる重合体のTgは、20 である。その後、4つ口フラスコの内部温度を85 に保って2時間反応させてから冷却し、冷却後さらに10%アルカリ溶液14部をpH調整のために添加し、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.1%であった。

【0047】

[実施例7]

不飽和単量体(II)を、メタアクリル酸メチル0部、アクリル酸2-エチルヘキシル400部、メタアクリル酸8部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル8部に代えた以外は、実施例1と同様に行い、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.4%であった。また、上記式(1)から計算される、不飽和単量体(II)より得られる重合体のTgは、-66 である。

【0048】

[実施例8]

不飽和単量体(I)を、スチレン100部、メタアクリル酸2部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル2部に代えた以外は、実施例1と同様に行い、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.2%であった。また、上記式(1)から計算される、不飽和単量体(I)より得られる重合体のTgは、110 である。

【0049】

[比較例1]

2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを用いない以外は、実施例1と同様に

10

20

30

40

50

行い、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.3%であった。

【0050】

[比較例2]

2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを4部に代えた以外は、実施例1と同様に重合反応を行い、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.5%であった。

【0051】

[比較例3]

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水470部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム6部、過硫酸カリウム0.5部および2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0.5部を仕込み、攪拌しつつ内部温度を85に上げた。別容器にて、脱イオン水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4部を溶解し、その中に不飽和単量体(I)として、メタアクリル酸メチル25部、メタアクリル酸0.5部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル0.5部の混合溶液を加え、攪拌して乳化物を調製し、これを1時間かけて4つ口フラスコ中へ連続滴下した。反応中は内部温度を85に保った。滴下終了後、1時間攪拌した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(I)より得られる重合体のTgは、105である。

【0052】

ついで、4つ口フラスコの内部温度を85に保った状態で、さらに不飽和単量体(II)としてメタアクリル酸メチル192部、アクリル酸2-エチルヘキシル283部、メタアクリル酸9.5部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル9.5部の混合溶液を3時間かけて滴下した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(II)より得られる重合体のTgは、-20である。その後、4つ口フラスコの内部温度を85に保って2時間反応させてから冷却し、冷却後さらに10%アルカリ溶液14部をpH調整のために添加し、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.0%であった。

【0053】

[比較例4]

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水470部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム6部、過硫酸カリウム0.5部および2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1.5部を仕込み、攪拌しつつ内部温度を85に上げた。別容器にて、脱イオン水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4部を溶解し、その中に不飽和単量体(I)として、メタアクリル酸メチル200部、メタアクリル酸4部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル4部の混合溶液を加え、攪拌して乳化物を調製し、これを1時間かけて4つ口フラスコ中へ連続滴下した。反応中は内部温度を85に保った。滴下終了後、1時間攪拌した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(I)より得られる重合体のTgは、105である。

【0054】

ついで、4つ口フラスコの内部温度を85に保った状態で、さらに不飽和単量体(II)としてメタアクリル酸メチル120部、アクリル酸2-エチルヘキシル180部、メタアクリル酸6部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル6部の混合溶液を3時間かけて滴下した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(II)より得られる重合体のTgは、-20である。その後、4つ口フラスコの内部温度を85に保って2時間反応させてから冷却し、冷却後さらに10%アルカリ溶液14部をpH調整のために添加し、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.4%であった。

【0055】

[比較例5]

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を取り付けた1リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水520部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム6部、過硫酸カリウム0

10

20

30

40

50

、5部および2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1部を仕込み、攪拌しつつ内部温度を85に上げた。別容器にて、脱イオン水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部を溶解し、その中に不飽和単量体(I)として、メタアクリル酸メチル70部、アクリル酸2-エチルヘキシル30部、メタアクリル酸2部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル2部の混合溶液を加え、攪拌して乳化物を調製し、これを1時間かけて反4つ口フラスコ中へ連続滴下した。反応中は内部温度を85に保った。滴下終了後、1時間攪拌した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(I)より得られる重合体のTgは、35である。

【0056】

ついで、4つ口フラスコの内部温度を85に保った状態で、さらに不飽和単量体(II)としてメタアクリル酸メチル160部、アクリル酸2-エチルヘキシル240部、メタアクリル酸8部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル8部の混合溶液を3時間かけて滴下した。上記式(1)から計算される、不飽和単量体(II)より得られる重合体のTgは、-20である。その後、4つ口フラスコの内部温度を85に保って2時間反応させてから冷却し、冷却後さらに10%アルカリ溶液14部をpH調整のために添加し、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.2%であった。

10

【0057】

[比較例6]

不飽和単量体(II)を、メタアクリル酸メチル280部、アクリル酸2-エチルヘキシル120部、メタアクリル酸8部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル8部に代えた以外は、実施例1と同様に行い、共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの固形分濃度は48.4%であった。また、上記式(1)から計算される、不飽和単量体(II)より得られる重合体のTgは、30である。

20

【0058】

実施例1~8、比較例1~6の共重合体エマルジョンの評価を行った。結果を表1および表2に示す。表中、MMAはメタアクリル酸メチル、2EHAはアクリル酸2-エチルヘキシル、Stはスチレン、2HEMAはメタアクリル酸2-ヒドロキシエチル、MAAはメタアクリル酸を表す。

【0059】

【表 1】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
付加開裂型連鎖移動剤 ノフマーMSD		1	1	1	2	1	1	1	1
不飽和 単量体 (I)	MMA	100	150	50	100	85	100	100	100
	2EHA					15			
	St								
	2HEMA	2	3	1	2	2	2	2	
	MAA	2	3	1	2	2	2	2	
	重合体の計算Tg (°C)	105	105	105	105	60	105	105	110
不飽和 単量体 (II)	MMA	160	140	180	160	160	260	0	160
	2EHA	240	210	270	240	240	140	400	240
	2HEMA	8	7	9	8	8	8	8	8
	MAA	8	7	9	8	8	8	8	8
		重合体の計算Tg (°C)	-20	-20	-20	-20	-20	20	-66
エマルジョン 性状	不揮発分(%)	48.2	48.5	48.2	48.1	48.3	48.1	48.4	48.2
	粘度(mPa·s)	2800	2700	2500	2200	1700	2200	1900	2400
	pH	7.6	8.1	8.0	7.8	8.0	7.8	8.0	7.8
塗膜 物性	強度(kgf/m ²)	61	58	60	56	60	56	54	64
	伸度(%)	350	430	300	430	300	430	400	400
	耐ブロッキング性	◎	◎	○	○	○	○	○	◎
	スワードロッカー 硬度	10	9	10	8	7	8	7	9
	成膜性	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

【 0 0 6 0 】

【表 2】

比較例		1	2	3	4	5	6
付加開裂型連鎖移動剤 ノフマーMSD		0	4	0.5	1.5	1	1
不飽和 単量体 (I)	MMA	100	100	25	200	70	100
	2EHA					30	
	2HEMA	2	2	0.5	4	2	2
	MAA	2	2	0.5	4	2	2
	重合体の計算Tg (°C)	105	105	105	105	35	105
不飽和 単量体 (II)	MMA	160	160	192	120	160	280
	2EHA	240	240	283	180	240	120
	2HEMA	8	8	9.5	6	8	8
	MAA	8	8	9.5	6	8	8
	重合体の計算Tg (°C)	-20	-20	-20	-20	-20	30
エマルジョン 性状	不揮発分(%)	48.3	48.5	48.0	48.4	48.2	48.4
	粘度(mPa·s)	420	420	420	270	400	390
	pH	7.6	7.0	7.6	7.5	7.5	7.6
塗膜物性	強度(kgf/m ²)	35	45	27	35	34	38
	伸度(%)	450	450	410	450	450	450
	耐ブロッキング性	×	×	×	×	×	×
	スワードロッカー 硬度	3	5	3	3	4	3
	成膜性	○	○	○	○	○	×

10

20

【0061】

表1および表2に示すように、実施例1～8の共重合体エマルジョンから得られた塗膜は、ブロッキングがないものであった。さらに、表面硬度も高く、塗膜の引っ張り強度も高いものであった。これに対して、比較例1～6の共重合体エマルジョンから得られた塗膜はブロッキングが大きいものであり、表面硬度も低く、塗膜の引っ張り強度も低いものであった。

30

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の共重合体エマルジョンおよび塗料用組成物は、成膜性、耐ブロッキング性、塗膜強度、塗膜硬度が良好な塗膜を提供し、建築用塗料である、弾性塗料、光沢塗料等のコーティング塗料に有用である。

フロントページの続き

- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 方 濱
群馬県伊勢崎市富塚町1019-1 昭和高分子株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 中西 健一
群馬県伊勢崎市富塚町1019-1 昭和高分子株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 大西 哲弥
群馬県伊勢崎市富塚町1019-1 昭和高分子株式会社 総合研究所内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2004-224866(JP,A)
特開2003-266613(JP,A)
特開2000-226539(JP,A)
特開平11-343464(JP,A)
特開平07-002954(JP,A)
特開平03-182504(JP,A)
特開平09-194763(JP,A)
特開2001-115064(JP,A)
特開2002-317394(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 2/60
C09D 4/00 - 201/10
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)