

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-105966

(P2017-105966A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 27/06 (2006.01)</b>	C08L 27/06	4H017
<b>C08K 5/41 (2006.01)</b>	C08K 5/41	4J002
<b>C08K 5/05 (2006.01)</b>	C08K 5/05	4J038
<b>C09D 5/00 (2006.01)</b>	C09D 5/00	D
<b>C09D 127/06 (2006.01)</b>	C09D 127/06	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-8522 (P2016-8522)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	平成28年1月20日 (2016.1.20)		山口県周南市開成町4560番地
(31) 優先権主張番号	特願2015-230728 (P2015-230728)	(72) 発明者	渡邊 和徳 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(32) 優先日	平成27年11月26日 (2015.11.26)	(72) 発明者	伊藤 信行 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	4H017 AA04 AA25 AA39 AB10 AC02 AC19 AD06 AE05 4J002 BD081 BG021 EC067 EV186 GH00 GJ02 GN00 4J038 CD061 CF041 JA19 KA09 MA10 PB07

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 可塑剤と混練した際に、ゾルの粘度経時変化が少なく、低温加工した際の機械的強度に優れる塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子、及び、コート剤、特に自動車アンダーボディコート、又は自動車用シーラント等に代表されるその用途を提供する。

【解決手段】 酢酸ビニル残基単位が5～15重量%、平均重合度が1500～2500である塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して、アルキル硫酸エステル塩を0.5～2重量部及び高級アルコールを1～3重量部を含有し、平均粒子径1～2μmを有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

酢酸ビニル残基単位が 5 ~ 15 重量%、平均重合度が 1500 ~ 2500 である塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対して、アルキル硫酸エステル塩を 0.5 ~ 2 重量部及び高級アルコールを 1 ~ 3 重量部を含有し、平均粒子径 1 ~ 2 μm を有する、ことを特徴とする塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子。

**【請求項 2】**

アルキル硫酸エステル塩が、ラウリル硫酸リチウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム及びラウリル硫酸トリエタノールアンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のものである、ことを特徴とする請求項 1 に記載の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子。

10

**【請求項 3】**

高級アルコールが、炭素数 8 ~ 20 のものである、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子。

**【請求項 4】**

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子を含んでなる、ことを特徴とする自動車アンダーボディコート材。

**【請求項 5】**

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子を含む組成物を熱溶解することを特徴とする自動車アンダーボディコートの製造方法。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子及びその用途に関するものであり、さらに詳細には、コート剤、特に自動車アンダーボディコート用、自動車シーラント用として有用な塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子及びその用途に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

ペースト加工用塩化ビニル系樹脂（以下、ペースト塩ビと略記する場合もある。）は、一般に可塑剤、充填剤、安定剤又はその他の配合剤などと共に混練することにより、ペースト塩ビゾルを調製し、該ペースト塩ビゾルを使用し種々の成形加工法により壁紙、タイルカーペット、手袋などの様々な成形加工品に用いられている。また、加工温度の低い用途用として、比較的低温でも機械的強度が得られるゲル化溶解性に優れた特性を持つペースト塩ビとして、塩化ビニルに酢酸ビニルを共重合させた塩化ビニル / 酢酸ビニル共重合樹脂が知られており、さらに、ペースト塩ビゾル調製後から加工までの長期の保存安定性に対する対策として、ゾル粘度の経時変化が少ないペースト塩ビが求められている。

30

**【0003】**

ゾル粘度の経時変化の少ないペースト塩ビを製造する方法として、特定の界面活性剤を使用したシードミクロ懸濁重合によるペースト加工用ポリ塩化ビニル樹脂の製造方法が提案されている（例えば特許文献 1 参照。）。

40

**【0004】**

その他に、ペースト塩ビゾルに特定の化合物を配合するポリ塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献 2 参照。）。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開平 06 - 056915 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 241977 号公報

**【発明の概要】**

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかし、特許文献1に提案の方法によって得られるペースト塩ビは、ゾル粘度の経時変化に対する厳しい安定性を要求される用途、例えば自動車用アンダーコート、自動車用シーラント等の用途に用いる場合には、市場要求を満足できるものではなかった。

## 【0007】

一方、特許文献2に提案の方法において、粘度の経時変化が比較的少ないペースト塩ビゾルを提供することが可能なものの、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂の提供を目的としたものではなく、また長期の粘度安定性については検討されていないものであった。

## 【0008】

そこで、本発明は、ゾル粘度の経時変化が極めて少なく、低温加工時の機械的強度にも優れ、コート剤、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れた特性を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子及びその用途を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者は、上記の課題について鋭意検討を重ねた結果、特定の重合度と特定量の酢酸ビニル残基を有した塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体に対し、特定の高級アルコール及びアルキル硫酸エステル塩を含んでなり、特定の平均粒子径を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子が、機械的強度に優れ、ゾル粘度の経時変化が極めて少ないペースト塩ビゾルを提供することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0010】

即ち、本発明は、酢酸ビニル残基単位が5～15重量%、平均重合度が1500～2500である塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して、アルキル硫酸エステル塩を0.5～2重量部及び高級アルコールを1～3重量部を含有し、平均粒子径1～2 $\mu$ mを有する、ことを特徴とする塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子及びそれよりなる自動車アンダーボディコート材に関するものである。

## 【0011】

以下、本発明に関し詳細に説明する。

## 【0012】

本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、酢酸ビニル残基単位が5～15重量%、平均重合度が1500～2500である塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して、アルキル硫酸エステル塩を0.5～2重量部及び高級アルコールを1～3重量部を含有してなる組成物であり、平均粒子径1～2 $\mu$ mを有する粒子である、

本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を構成する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニル残基単位が5～15重量%、平均重合度が1500～2500のものである。該塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニル残基単位の含量が5～15重量%（すなわち、酢酸ビニル残基単位含量は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して5～15重量部に相当する。）である。特に低温加工での機械的強度、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が共に極めて優れたものとなり、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れたものとなることから、当該酢酸ビニル残基単位含量は5～8重量%（すなわち、酢酸ビニル残基単位含量は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して5～8重量部に相当する。）であることが好ましい。ここで、酢酸ビニル残基単位含有量が5重量%未満のものである場合、ペースト塩ビ組成物を低温加工に供した際の成形品は機械的強度の低いものとなるため好ましくない。一方、酢酸ビニル残基単位含量が15重量%を超えるものである場合、ゾルとした際の粘度の経時変化が大きいものとなるため好ましくない。また、該塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の平均重合度は、例えばJIS-K6721に準拠した方法で求めることができ、その平均重合度は1500～2500のものである。そして、自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れたものとなることから、前記平均重合

10

20

30

40

50

度は1800～2300であることが好ましい。ここで、平均重合度が、1500未満である場合、低温加工での機械的強度に劣るものとなるため好ましくない。また、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が大きなものとなる。一方、平均重合度が2500を超える場合、低温加工での機械的強度、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化は優れたものとなるが、重合時間が長くなるため生産上好ましくない。

#### 【0013】

本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、アルキル硫酸エステル塩を該塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して0.5～2重量部含有するものであり、特に低温加工での機械的強度、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が共に極めて優れたものとなり、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れたものとなることから、当該アルキル硫酸エステル塩の含有量は前記塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して0.8～1.5重量部含有するものであることが好ましい。ここで、アルキル硫酸エステル塩の含有量が0.5重量部未満である場合、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体とする際の重合が不安定となり、安定して本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を得ることが困難となるため好ましくない。一方、2重量部を超える場合、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が大きいものとなるため好ましくない。また、本発明におけるアルキル硫酸エステル塩については、ゾル粘度の経時変化が少ないものとなることから、全炭素数が10～14のアルキル硫酸エステル塩であることが好ましく、例えば、ラウリル硫酸リチウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアンモニウム等のラウリル硫酸塩；オレイル硫酸リチウム、オレイル硫酸カリウム、オレイル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸アンモニウム、オレイル硫酸トリエタノールアンモニウム等のオレイル硫酸塩；ミリスチル硫酸リチウム、ミリスチル硫酸カリウム、ミリスチル硫酸ナトリウム、ミリスチル硫酸アンモニウム、ミリスチル硫酸トリエタノールアンモニウム等のミリスチル硫酸塩、等が挙げられ、特にラウリル硫酸リチウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアンモニウム等のラウリル硫酸塩であることが好ましい。

10

20

#### 【0014】

また、本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、該塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して高級アルコールを1～3重量部含むものである。ここで、高級アルコールの含有量が塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して1重量部未満である場合、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子とする際の重合が不安定となり、安定して本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を得ることが困難となるため好ましくない。一方、3重量部を超える場合、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が大きいものとなるため好ましくない。また、該高級アルコールとしては、その範疇に属するものであれば如何なるものであってもよく、例えば炭素数が8～20のアルコールを挙げることができ、具体例としては、ラウリルアルコール、ミスリチルアルコール、セタノール（セチルアルコールと称する場合もある。）、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、リノレニルアルコール、2-オクチルドデカノール、ベヘニルアルコール等が挙げられ、中でも、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、セタノール、リノレニルアルコール等がより好ましい例として挙げることができる。

30

40

#### 【0015】

本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、平均粒子径1～2μmを有するものであり、特に低温加工での機械的強度、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が共に極めて優れたものとなり、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れたものとなることから、1～1.5μmであることがさらに好ましい。なお、平均粒子径が1μmより小さい、または2μmより大きいと、ゾル粘度の経時変化が大きくなるため好ましくない。

#### 【0016】

50

そして、本発明の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、特にペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が極めて優れたものとなり、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れたものとなることから、増粘率が100%未満となるものが好ましい。その際の増粘率の測定方法については後述する。

【0017】

また、本発明の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、特に低温加工での機械的強度に優れるものとなり、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れたものとなることから、引張強度が4.0MPa以上であることが好ましい。その際の引張強度の測定方法としては、例えば、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物100重量部に対し、フタル酸ジイソノニル100重量部、炭酸カルシウム70重量部、ナフテン系炭化水素溶剤15重量部を配合し、ペースト塩ビゾルを調製し、2mm厚に塗布したシートから、JIS3号ダンベル試験片を用い、23、50mm/minの条件で測定し、引張強度を求めることができる。

10

【0018】

本発明の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子の製造方法としては、該塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子の製造が可能であれば如何なる方法を用いてもよく、例えば塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体粒子の製造の際に、該アルキル硫酸エステル塩および該高級アルコールを併用する方法、製造後の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体粒子に該アルキル硫酸エステル塩及び該高級アルコールを添加する方法等を挙げることができる。

20

【0019】

そして、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体粒子を製造する際には、重合開始剤、連鎖移動剤、架橋剤、緩衝剤、水溶性開始剤、還元剤等を適宜用いることができる。当該添加剤については、本発明の目的を奏する限りにおいて、本発明の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子に含まれていてもよい。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体粒子の製造方法としては、例えば、塩化ビニルモノマーと酢酸ビニルモノマーの混合液を、重合開始剤の存在下において水性媒体中で重合する製造方法を挙げることができる。

【0020】

該製造方法においては、酢酸ビニル残基単位含量を5~15重量%とする塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体を効率的に製造することが可能となることから、塩化ビニルモノマー / 酢酸ビニルモノマー = 94 / 6 ~ 85 / 15 (重量 / 重量) よりなる混合単量体を用いてなることが好ましく、特に低温加工での機械的強度、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が共に極めて優れたものとなり、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れるものを効率的に製造することが可能となることから、塩化ビニルモノマー / 酢酸ビニルモノマー = 92 / 8 ~ 85 / 15 (重量 / 重量) よりなることが好ましい。

30

【0021】

重合開始剤としては、重合開始剤の範疇に属するものであれば如何なるものであってもよく、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性重合開始剤；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物，ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルペルオキシピバレート、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、パーオキシジカボネート等の過酸化物，等の油溶性重合開始剤等を挙げることができる。また、シードミクロ懸濁重合法の際には、油溶性開始剤を含む種粒子（シード）であってもよい。

40

【0022】

そして、本発明の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、アルキル硫酸エステル塩を含むものであり、該アルキル硫酸エステル塩を塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体へ含有させる方法については、特に限定するものではなく、重合反応が完了した後に添加・混練する方法、重合反応開始前又は重合反応中に添加する方法等が挙げられる。該アルキル硫酸エステル塩の添加方法としては、機械的強度、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化の小さい塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子を効率よく製造することが

50

可能となることから、重合開始前又は重合開始後の重合反応中に連続又は一括で仕込むことが好ましく、特に低温加工での機械的強度、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が共に極めて優れたものとなり、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れるものを効率的に製造することが可能となることから、重合開始後から重合転化率が85%に達するまでに連続又は一括で仕込むことが好ましい。

#### 【0023】

また、本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、高級アルコールを含むものであり、該高級アルコールを塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体へ含有させる方法については、特に限定するものではなく、重合反応が完了した後に添加・混練する方法、重合反応開始前又は重合反応中に添加する方法、等が挙げられる。該高級アルコールの添加方法は、機械的強度、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化の小さい塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を効率よく製造することが可能となることから、重合開始前又は重合開始後の重合反応中に連続又は一括で仕込むことが好ましく、特に低温加工での機械的強度、ペースト塩ビゾルとした際の粘度の経時変化が共に極めて優れたものとなり、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れるものを効率的に製造することが可能となることから、重合開始後から重合転化率が85%に達するまでに連続又は一括で仕込むことが好ましい。

10

#### 【0024】

そして、該製造方法における重合法としては、例えば塩化ビニルモノマー、酢酸ビニルモノマー、界面活性剤、油溶性重合開始剤、必要に応じて脂肪族高級アルコール等の乳化補助剤を脱イオン水に添加しホモジナイザー等で混合分散した後、緩やかな攪拌下で重合を行うマイクロ懸濁重合法；マイクロ懸濁重合法で得られた油溶性重合開始剤を含む種粒子（シード）を用いて行うシードマイクロ懸濁重合法；塩化ビニル系単量体を脱イオン水、界面活性剤、水溶性重合開始剤とともに緩やかな攪拌下で重合を行う乳化重合法で得られた粒子をシードとして用いて乳化重合を行うシード乳化重合法等があげられ、その際に、例えば、重合温度は30～80とし、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物ラテックスとして得ることができる。これらの重合により製造された塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物ラテックスを噴霧乾燥し、必要に応じて粉碎することにより本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を得ることができる。

20

#### 【0025】

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子とする際に用いる乾燥機は一般的に使用されているものでよく、例えば、噴霧乾燥機等が挙げられる（具体例としては、「SPRAY DRYING HANDBOOK」（K. Masters 著、3版、1979年、Georgiegodwin Limitedより出版）の121頁第4.10図に記載されている各種の噴霧乾燥機）。乾燥用空気入口温度、乾燥用空気出口温度に特に制限はなく、乾燥用空気入口温度は80～200、乾燥用空気出口温度は45～75が一般的に用いられる。乾燥用空気入口温度は100～170、乾燥用空気出口温度は50～70が更に好ましい。乾燥後に得られ塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物は、ラテックスを構成する粒子の集合体であり、通常10～100 $\mu$ mの顆粒状である。乾燥出口温度が55を超える場合には、得られた顆粒状塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物を粉碎した方が可塑剤への分散の点から好ましく、乾燥出口温度が55以下の場合には、顆粒状のままでも粉碎して使用してもどちらでも良い。

30

40

#### 【発明の効果】

#### 【0026】

本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、可塑剤に分散させて調製したペースト塩ビゾルの粘度の経時変化が少なく、低温加工時の機械的強度に優れ、コート剤、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れた特性を有するものである。

#### 【実施例】

#### 【0027】

50

以下に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0028】

以下に実施例より得られた塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子の評価方法を示す。

【0029】

<増粘率の測定方法>

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子100重量部、フタル酸ジイソノニル100重量部(株式会社ジェイプラス製)、脂肪酸塩表面処理炭酸カルシウム(商品名)Viscolite-OS 白石工業株式会社製)70重量部、及びナフテン系炭化水素溶剤(商品名)Exxsol D40 東燃ゼネラル石油株式会社製)15重量部を混練し、ペースト塩ビゾルを得た。得られたペースト塩ビゾルを23にて2時間保管した後、B8H型回転粘度計で23、20rpm条件にて測定した粘度を粘度Aとし、該ゾルを、更に40にて7日間保管した後、B8H型回転粘度計で40、20rpm条件にて測定した粘度を粘度Bとした。粘度A及び粘度Bを下記式にて、得られたペースト塩ビゾルの増粘率を求めた。

10

【0030】

$$\text{増粘率}(\%) = 100 \times (B - A) / A$$

<引張強度の測定方法>

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子100重量部、フタル酸ジイソノニル100重量部(株式会社ジェイプラス製)、脂肪酸塩表面処理炭酸カルシウム(商品名)Viscolite-OS 白石工業株式会社製)70重量部、及びナフテン系炭化水素溶剤(商品名)Exxsol D40 東燃ゼネラル石油株式会社製)15重量部を混練してペースト塩ビゾルを製造した。脱泡処理した前記ペースト塩ビゾルを離型紙で2mm厚に塗布し、140×30min分間加熱してペースト塩ビシートを作成した。得られたペースト塩ビシートからJIS3号ダンベルを用いて試験片を作成し、23で50mm/minの条件で試験片の引張強度を測定した。

20

【0031】

<平均重合度の測定>

JIS-K6721に準拠し求めた。

30

【0032】

<酢酸ビニル含量の測定方法>

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体中に含有する酢酸ビニル残基重量%(VAc含量)は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物100mgと臭化カリウム10mgを混合し、すりつぶして成形した測定サンプルと、赤外分光光度計(島津社製、(商品名)FTIR-8100A)を用いて、下記式より算出した。

【0033】

$$\text{VAc含量} = (3.73 \times B / A + 0.024) \times 1.04$$

A: 1430cm<sup>-1</sup>付近のC-H面内変角による吸収ピークトップのAbs.値。

B: 1740cm<sup>-1</sup>付近のC=O伸縮による吸収ピークトップのAbs.値。

40

【0034】

実施例1

2.5Lオートクレーブ中に脱イオン水1100g、塩化ビニル単量体を400gと酢酸ビニル単量体を48g、5%水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを80g、セチルアルコール6g、開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート(商品名)パークミルND、日本油脂製)0.4gを仕込み、この重合液を2時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を35に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が0.2MPaまで低下した後、重合を停止した。

【0035】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口

50

温度 160、出口温度 55 で噴霧乾燥を行って、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子を得た。得られた塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、平均粒子径 1.4 μm を有し、平均重合度 1900、酢酸ビニル残基単位の含有量 7.2 重量% の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム 1.0 重量部、セチルアルコール 1.6 重量部を含むものであった。また、得られた塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0036】

##### 実施例 2

2.5 L オートクレーブ中に脱イオン水 1100 g、塩化ビニル単量体を 400 g と酢酸ビニル単量体を 44 g、5% 水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを 80 g、セチルアルコール 6 g、開始剤として、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.4 g を仕込み、この重合液を 2 時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を 35 に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が 0.2 MPa まで低下した後に重合を停止した。

10

#### 【0037】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度 160、出口温度 55 で噴霧乾燥を行って、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子を得た。得られた塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、平均粒子径 1.1 μm を有し、平均重合度 2000、酢酸ビニル残基単位の含有量 6.4 重量% の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム 1.0 重量部、セチルアルコール 1.6 重量部を含むものであった。また、得られた塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表 1 に示す。

20

#### 【0038】

##### 実施例 3

2.5 L オートクレーブ中に脱イオン水 1100 g、塩化ビニル単量体を 400 g と酢酸ビニル単量体を 48 g、5% 水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを 80 g、セチルアルコール 6 g、開始剤として、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート(商品名パーロイルOPP、日本油脂製) 0.4 g を仕込み、この重合液を 2 時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を 35 に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が 0.2 MPa まで低下した後に重合を停止した。

30

#### 【0039】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度 160、出口温度 55 で噴霧乾燥を行って、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子を得た。得られた塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、平均粒子径 1.0 μm を有し、平均重合度 1900、酢酸ビニル残基単位の含有量 7.1 重量% の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム 1.0 重量部、セチルアルコール 1.6 重量部を含むものであった。また、得られた塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体組成物粒子を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表 1 に示す。

40

#### 【0040】

##### 実施例 4

2.5 L オートクレーブ中に脱イオン水 1100 g、塩化ビニル単量体を 400 g と酢酸ビニル単量体を 48 g、5% 水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを 80 g、セチルアルコール 6 g、開始剤として、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート(商品名パーロイルOPP、日本油脂製) 0.6 g を仕込み、この重合液を 2 時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を 40 に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が 0.3 MPa まで低下した後に重合を停止した。

#### 【0041】

50

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度160、出口温度55で噴霧乾燥を行って、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を得た。得られた塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、平均粒子径1.1 $\mu\text{m}$ を有し、平均重合度1500、酢酸ビニル残基単位の含有量6.9重量%の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム1.0重量部、セチルアルコール1.6重量部を含むものであった。また、得られた塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表1に示す。

**【0042】**

## 実施例5

2.5Lオートクレーブ中に脱イオン水1100g、塩化ビニル単量体を400gと酢酸ビニル単量体を48g、5%水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを80g、セチルアルコール6g、開始剤として、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート(商品名パーロイルOPP、日本油脂製)0.4gを仕込み、この重合液を2時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を35に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が0.2MPaまで低下した後に重合を停止した。

10

**【0043】**

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度160、出口温度55で噴霧乾燥を行って、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を得た。得られた塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、平均粒子径1.3 $\mu\text{m}$ を有し、平均重合度1900、酢酸ビニル残基単位の含有量7.0重量%の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム1.0重量部、セチルアルコール1.6重量部を含むものであった。また、得られた塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表1に示す。

20

**【0044】**

## 実施例6

2.5Lオートクレーブ中に脱イオン水1100g、塩化ビニル単量体を400gと酢酸ビニル単量体を48g、5%水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを120g、セチルアルコール6g、開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート((商品名)パークミルND、日本油脂製)0.4gを仕込み、この重合液を2時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を35に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が0.2MPaまで低下した後に重合を停止した。

30

**【0045】**

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度160、出口温度55で噴霧乾燥を行って、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を得た。得られた塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、平均粒子径1.2 $\mu\text{m}$ を有し、平均重合度1900、酢酸ビニル残基単位の含有量7.1重量%の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム1.5重量部、セチルアルコール1.6重量部を含むものであった。また、得られた塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表1に示す。

40

**【0046】**

【表 1】

表-1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
酢酸ビニル含量[重量部]	7.2	6.4	7.1	6.9	7.0	7.1
平均粒子径[ $\mu\text{m}$ ]	1.4	1.1	1.0	1.1	1.3	1.2
平均重合度	1900	2000	1900	1500	1900	1900
アルキル硫酸エステル塩[重量部]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
高級アルコール[重量部]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
増粘率	25	40	45	45	40	25
引張強度	4.2	4.1	4.0	4.0	4.1	4.1

## 比較例 1

2.5 Lオートクレーブ中に脱イオン水 1100 g、塩化ビニル単量体を 400 g、5%水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを 80 g、セチルアルコール 6 g、開始剤として、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（商品名パーロイルOPP、日本油脂製）0.6 gを仕込み、この重合液を2時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を45 に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が0.4 MPaまで低下した後、重合を停止した。

## 【0047】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度160、出口温度55で噴霧乾燥を行って、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を得た。得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、平均粒子径0.7  $\mu\text{m}$ を有し、平均重合度1600、酢酸ビニル残基単位を含まない塩化ビニル重合体100重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム1.0重量部、セチルアルコール1.6重量部を含むものであった。また、得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表2に示す。得られた塩ビゾルは、引張強度に劣るものであった。

## 【0048】

## 比較例 2

2.5 Lオートクレーブ中に脱イオン水 1100 g、塩化ビニル単量体を 400 g、5%水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを 80 g、セチルアルコール 6 g、開始剤として、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（商品名パーロイルOPP、日本油脂製）0.6 gを仕込み、この重合液を2時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を50 に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が0.5 MPaまで低下した後、重合を停止した。

## 【0049】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度160、出口温度55で噴霧乾燥を行って、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を得た。得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、平均粒子径0.7  $\mu\text{m}$ を有し、平均重合度1000、酢酸ビニル残基単位を含まない塩化ビニル重合体100重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム1.0重量部、セチルアルコール1.6重量部を含むものであった。また、得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表2に示す。得られた塩ビゾルは、引張強度に劣るものであった。

## 【0050】

## 比較例 3

2.5 Lオートクレーブ中に脱イオン水 1100 g、塩化ビニル単量体を 400 gと酢酸ビニル単量体を 48 g、5%水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを 20 g、セチルアルコール 6 g、開始剤として、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（商品名パーロイルOPP、日本油脂製）0.6 gを仕込み、この重合液を2時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を40 に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が0.3 MPaまで低下した後、重合を停止した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 1 】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度 160、出口温度 55 で噴霧乾燥を行って、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を得た。得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、平均粒子径 1.2 μm を有し、平均重合度 1500、酢酸ビニル残基単位の含有量 7.1 重量% の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム 0.3 重量部、セチルアルコール 1.6 重量部を含むものであった。また、得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表 2 に示す。塩化ビニルの重合は不安定で凝集し、ペースト塩ビゾルを得られなかった。

## 【 0 0 5 2 】

## 比較例 4

2.5 L オートクレーブ中に脱イオン水 1100 g、塩化ビニル単量体を 400 g と酢酸ビニル単量体を 48 g、5% 水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを 80 g、セチルアルコール 2 g、開始剤として、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート (商品名パーロイルOPP、日本油脂製) 0.6 g を仕込み、この重合液を 2 時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を 40 に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が 0.3 MPa まで低下した後に重合を停止した。

## 【 0 0 5 3 】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度 160、出口温度 55 で噴霧乾燥を行って、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を得た。得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、平均粒子径 1.2 μm を有し、平均重合度 1500、酢酸ビニル残基単位の含有量 7.1 重量% の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム 1.0 重量部、セチルアルコール 0.5 重量部を含むものであった。また、得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表 2 に示す。塩化ビニルの重合は不安定で凝集し、ペースト塩ビゾルを得られなかった。

## 【 0 0 5 4 】

## 比較例 5

2.5 L オートクレーブ中に脱イオン水 1100 g、塩化ビニル単量体を 400 g と酢酸ビニル単量体を 48 g、5% 水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを 240 g、セチルアルコール 6 g、開始剤として、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート (商品名パーロイルOPP、日本油脂製) 0.6 g を仕込み、この重合液を 2 時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を 40 に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が 0.3 MPa まで低下した後に重合を停止した。

## 【 0 0 5 5 】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度 160、出口温度 55 で噴霧乾燥を行って、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を得た。得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、平均粒子径 1.2 μm を有し、平均重合度 1500、酢酸ビニル残基単位の含有量 7.1 重量% の塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム 3.0 重量部、セチルアルコール 1.6 重量部を含むものであった。また、得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表 2 に示す。得られた塩ビゾルは、増粘率に劣るものであった。

## 【 0 0 5 6 】

## 比較例 6

2.5 L オートクレーブ中に脱イオン水 1100 g、塩化ビニル単量体を 400 g と酢酸ビニル単量体を 48 g、5% 水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを 80 g、セチルアルコール 20 g、開始剤として、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート (商品名パーロイルOPP、日本油脂製) 0.6 g を仕込み、この重合液を 2 時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を 40 に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧

10

20

30

40

50

力が0.3MPaまで低下した後に重合を停止した。

【0057】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度160、出口温度55で噴霧乾燥を行って、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を得た。得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、平均粒子径1.2μmを有し、平均重合度1500、酢酸ビニル残基単位の含有量7.1重量%の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム1.0重量部、セチルアルコール5.2重量部を含むものであった。また、得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表2に示す。得られた塩ビゾルは、増粘率に劣るものであった。

10

【0058】

比較例7

2.5Lオートクレーブ中に脱イオン水1100g、塩化ビニル単量体を400g、5%水溶液ラウリル硫酸ナトリウムを80g、セチルアルコール6g、開始剤として、ラウロイルパーオキサイド(商品名パーロイルL、日本油脂製)4gを仕込み、この重合液を2時間ホモジナイザーを用いて循環し、均質化処理後、温度を45に上げて重合を進めた。オートクレーブの圧力が0.4MPaまで低下した後に重合を停止した。

【0059】

そして、未反応単量体を回収してラテックスとし、スプレードライヤーにて、熱風入口温度160、出口温度55で噴霧乾燥を行って、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を得た。得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂は、平均粒子径0.8μmを有し、平均重合度1300、酢酸ビニル残基単位の5.9重量%の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体100重量部に対し、ラウリル硫酸ナトリウム1.0重量部、セチルアルコール1.6重量部を含むものであった。また、得られたペースト加工用塩化ビニル系樹脂を用いてペースト塩ビゾルを作製し、物性を評価した。その結果を表2に示す。得られた塩ビゾルは、引張強度に劣るものであった。

20

【0060】

【表2】

表-2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
酢酸ビニル含量[重量部]	0	0	7.1	7.1	7.1	7.1	5.9
平均粒子径[μm]	0.7	0.7	1.2	1.2	1.0	1.2	0.8
平均重合度	1600	1000	1500	1500	1500	1500	1300
アルキル硫酸エステル塩[重量部]	1.0	1.0	0.3	1.0	3.1	1.0	1.0
高級アルコール[重量部]	1.6	1.6	1.6	0.5	1.6	5.2	1.6
増粘率	20	15	-	-	130	120	-
引張強度	3.1	2.4	-	-	4.0	4.1	3.2

30

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体組成物粒子は、可塑剤に分散させて調製したペースト塩ビゾルの粘度の経時変化が少なく、低温加工した際の機械的強度に優れ、コート剤、特に自動車アンダーボディコート用、自動車用シーラント用として優れた特性を有するものであり、その産業上の利用価値は高いものである。

40

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
<b>C 0 9 D</b>	<b>131/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D	131/04	
<b>C 0 9 K</b>	<b>3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 K	3/10	Z
<b>C 0 8 L</b>	<b>31/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L	31/04	Z