

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4065737号
(P4065737)

(45) 発行日 平成20年3月26日 (2008. 3. 26)

(24) 登録日 平成20年1月11日 (2008. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 F 2/22 (2006. 01)

C O 8 F 2/22

C O 9 D 5/02 (2006. 01)

C O 9 D 5/02

C O 9 D 133/24 (2006. 01)

C O 9 D 133/24

C O 9 D 151/00 (2006. 01)

C O 9 D 151/00

C O 9 D 155/00 (2006. 01)

C O 9 D 155/00

請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-216466 (P2002-216466)
 (22) 出願日 平成14年7月25日 (2002. 7. 25)
 (65) 公開番号 特開2004-59623 (P2004-59623A)
 (43) 公開日 平成16年2月26日 (2004. 2. 26)
 審査請求日 平成17年6月27日 (2005. 6. 27)

(73) 特許権者 000001409
 関西ペイント株式会社
 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
 (72) 発明者 野本 一夫
 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号
 関西ペイント株式会社内
 (72) 発明者 津村 昌伸
 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号
 関西ペイント株式会社内

審査官 ▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複層型重合体エマルション

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

実質的に揮発性有機化合物を含有しない複層型重合体エマルションであって、最内層を構成する重合体のガラス転移温度が 3 5 ～ 1 2 0 ℃、中間層を構成する重合体のガラス転移温度が - 6 5 ～ 0 ℃、さらに最外層を構成する重合体のガラス転移温度が 3 5 ～ 1 2 0 ℃の範囲内であって、最内層と中間層と最外層の重合体の重量比（固形分）が、最内層／中間層／最外層＝3 ～ 3 0 ／ 5 0 ～ 9 2 ／ 5 ～ 4 0 の範囲内にあり、最外層を構成する重合体が、スルホン酸モノマー、アミドモノマー及びポリオキシエチレンマクロモノマーから選ばれる少なくとも 1 種の親水性重合性モノマーとその他の重合性モノマーとの共重合体であり、且つエマルション粒子径が 0 . 2 0 ～ 2 . 0 μ m の範囲内にあることを特徴とする複層型重合体エマルション。

【請求項 2】

最外層を構成する重合体が、酸価 4 ～ 8 0 m g K O H ／ g の範囲内にある重合体である請求項 1 記載の複層型重合体エマルション。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の複層型重合体エマルションを含有する水性エマルション塗料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成膜助剤なしで低温での造膜性に優れ、強度及び表面不粘着性に優れた膜を形

成できる複層型重合体エマルション、及びこのエマルションを含有する、特に建築内外装用として有用な水性エマルション塗料に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】

従来、汎用の水性エマルション塗料は、低温での成膜性を確保するために、成膜助剤として比較的高沸点の有機溶剤が使用されていたが、この成膜助剤は揮発性有機化合物（VOC）であり、揮発すると、大気汚染など、環境に悪影響を及ぼす原因となる。また成膜助剤を含有しない水性エマルション塗料は、使用条件が大きく制約されるので、汎用の水性エマルション塗料として使用することはできなかった。この事情を詳しく述べれば次の通りである。

10

【0003】

成膜助剤を含有しない水性エマルション塗料は、5～10℃の低温環境下では、成膜不良となるため、使用不可能となってしまう。したがって、その温度条件下での塗装は避けなければならない、取り扱い上、大きな制約のある塗料になってしまう。

【0004】

本発明の目的は、成膜助剤を使用しなくても、低温での造膜性に優れ、さらに強度及び表面不粘着性に優れた膜を形成できる複層型重合体エマルションを提供することである。

【0005】

本発明の他の目的は、上記複層型重合体エマルションを用いて、成膜助剤を使用しなくても、造膜性に優れ、強度及び表面不粘着性に優れた塗膜を形成できる水性エマルション塗料を提供することである。さらには、これらの性能を有するとともに、凍結防止剤を使用しなくても凍結安定性に優れた水性エマルション塗料を提供することである。

20

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、最内部を構成する重合体のガラス転移温度が高く、中間層を構成する重合体のガラス転移温度が低く、最外層を構成する重合体のガラス転移温度が高く、最外層を構成する重合体を形成する重合性不飽和モノマーの少なくとも一部として特定のモノマーを用いた複層型重合体エマルションによって上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、実質的に揮発性有機化合物を含有しない複層型重合体エマルションであって、最内層を構成する重合体のガラス転移温度が35～120℃、中間層を構成する重合体のガラス転移温度が-65～0℃、さらに最外層を構成する重合体のガラス転移温度が35～120℃の範囲内であって、最内層と中間層と最外層の重合体の重量比（固形分）が、最内層／中間層／最外層＝3～30／50～92／5～40の範囲内にあり、最外層を構成する重合体が、スルホン酸モノマー、アミドモノマー及びポリオキシエチレンマクロモノマーから選ばれる少なくとも1種の親水性重合性モノマーとその他の重合性モノマーとの共重合体であり、且つエマルション粒子径が0.20～2.0μmの範囲内にあることを特徴とする複層型重合体エマルション、及びこれを含有する水性エマルション塗料を提供するものである。

30

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の複層型重合体エマルションは、実質的に揮発性有機化合物（VOC）を含有しない。ここで揮発性有機化合物（VOC）とは、通常、沸点250℃以下の化合物である。

【0008】

本発明の複層型重合体エマルションは、平均粒子径が0.20～2.0μm、好ましくは0.25～1.0μmの複層型粒子から成る。複層型粒子とは、中心層から外殻層へ少なくとも3層重なった多層構造粒子である。各層の間に別の層を形成することも可能である。平均粒子径が0.20μmより小さいと、凍結安定性や機械的安定性などの分散安定性が劣り、2.0μmより大きいと放置安定性や造膜性が悪くなるので好ましくない。

【0009】

40

50

上記複層型粒子から成るエマルションは、通常、シード乳化重合法または多段階乳化重合法によって、合成される。3層構造粒子の場合、まず、ガラス転移温度35～120℃、好ましくは40～110℃の重合体（最内層を構成する）を形成する1段目の重合性不飽和モノマー（1種または2種以上の混合物）を乳化重合してシード粒子を作成し、ついで該シードの存在下に、ガラス転移温度-65～0℃、好ましくは-55～-5℃の重合体（中間層を構成する）を形成する2段目の重合性不飽和モノマー（1種または2種以上の混合物）を供給して乳化重合し、さらにその後でガラス転移温度35～120℃、好ましくは40～110℃の重合体（最外層を構成する）を形成する3段目の重合性不飽和モノマー（1種または2種以上の混合物）を乳化重合することにより、3層構造を有するエマルション粒子が得られる。

10

【0010】

尚、本明細書において各共重合体のガラス転移温度 T_g （℃）の絶対温度を T_g ”とすると以下のように計算できる。

【0011】

$$1/T_g'' = W1'/T1 + W2'/T2 \cdots + Wn'/Tn$$

（式中、 $W1'$ 、 $W2'$ … Wn' は共重合体の製造に使用される合計の全モノマーに対する各モノマーの重量分率、 $T1$ 、 $T2$ 、… Tn は各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度（絶対温度）を示す。）

【0012】

上記最内層と中間層と最外層の重合体の重量比（固形分）は、最内層／中間層／最外層＝3～30／50～92／5～40、好ましくは5～25／60～87／8～35の範囲内とする。この範囲外では、低温での成膜性が不良になるか、または強度および表面不粘性性が劣る膜が形成されるものとなるので望ましくない。

20

【0013】

上記重合性不飽和モノマーの具体例としては、例えば、スチレン、エチルビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、フルオロスチレンなどの芳香族モノビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルヒドロジエンフタレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、グリシジルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアクリル酸エステルモノマー；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのメタクリル酸エステルモノマー；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン基含有不飽和モノマー、およびそれらの無水物；スルホエチル（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリロイルオキシスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸基または硫酸エステル基含有不飽和モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどのアミド系モノマー；シリコン変性モノマー；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルキレンマクロモノマー；ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートなどの多ビニル化合物等を挙げられる。

30

40

【0014】

本発明では、中間層を構成する重合体を形成する重合性不飽和モノマーの少なくとも一部として上記多ビニル化合物を用いるなどによって、中間層の重合体を架橋重合体とすることができ塗膜物性の点で有利である。一方、最外層を構成する重合体は、酸価が4～80 mg KOH/g、好ましくは5～60 mg KOH/gの範囲内となるようにするのが望ま

50

しい。酸価が4 mg KOH/g未満では、粒子の分散安定性が不十分で、機械的安定性や凍結安定性に問題が生じる恐れがあり、80 mg KOH/gを越えると塗膜の耐水性が悪くなるので望ましくない。

【0015】

また最外層を構成する重合体を形成する重合性不飽和モノマーの少なくとも一部として、上記スルホン酸モノマー、アミドモノマー及びポリオキシアルキレンマクロモノマーから選ばれる少なくとも1種の親水性重合性不飽和モノマーを用いることが、得られるエマルジョンの凍結安定性の点で有利である。

【0016】

上記乳化重合は、通常、水及び乳化剤の存在下で行なわれる。該乳化剤としては、揮発性有機化合物を含まないものであれば特に限定なく公知のアニオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、カチオン型界面活性剤、反応性乳化剤、およびこれらの混合物を用いることができる。

10

【0017】

アニオン型界面活性剤としては、各種脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤などを挙げることができる。ノニオン型界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーなどを挙げることができる。また、カチオン型界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などを挙げることができる。反応性乳化剤は、分子中に重合性基を有する界面活性剤であり、具体例としては、「アデカリアソープSE-10N」（旭電化工業（株）製、商品名）、「アクアロンHS-10」（第一工業製薬（株）製、商品名）などを挙げることができる。

20

【0018】

これらの乳化剤の使用量は、用いる単量体の総量に対して、0.01～10重量%、好ましくは、0.1～5重量%の範囲にあることが適当である。

【0019】

上記乳化重合では、凍結安定性などの粒子の分散安定性を高める観点から、必要に応じて乳化剤を後添加してもよい。後添加される乳化剤としては、ソルビタン系ノニオン型界面活性剤が好適である。

30

【0020】

上記乳化重合において重合性不飽和モノマーを重合させるために、通常、重合開始剤を添加する。該重合開始剤としては、揮発性有機化合物が発生せずそれ自身も揮発性有機化合物に該当しないものであれば、特に限定なく従来公知のものが使用でき、具体例としては、過酸化水素の如き水溶性無機過酸化物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの如き過硫酸塩類などが挙げられ、これらは単独または2種以上併用して使用できる。使用量としては、重合性不飽和モノマー使用量に対して、0.1～2重量%が望ましい。尚、過酸化物系重合開始剤と金属イオンまたは還元剤とを併用して重合開始剤とし、レドックス重合を行なってもよい。

40

【0021】

上記乳化重合においては、さらに必要に応じて、メルカプタン類などの連載移動剤；重炭酸ナトリウムなどの緩衝剤などを使用してもよい。但し、揮発性有機化合物を発生するものやそれ自身が揮発性有機化合物に該当するものは使用しないことが望ましい。

【0022】

本発明の水性エマルジョン塗料は、上記の通り得られる複層型重合体エマルジョンをバインダー成分として含有するものであり、従来造膜助剤として使用されてきたエチレングリコールモノブチルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの有機溶剤や、凍結安定剤として使用されてきたエチレングリコールやプロピレングリコールなどの水酸基をもつ水溶性の低分子量有機溶剤などの

50

沸点 250℃以下の揮発性有機化合物を実施的に含有しないものである。

【0023】

本発明の塗料組成物は、さらに必要に応じて、他の水溶性又は水分散性樹脂、可塑剤、顔料類、顔料分散剤、消泡剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、増粘剤、沈降防止剤などを適宜含有してもよい。但し、上記揮発性有機化合物を発生するものやそれ自身が揮発性有機化合物に該当するものは使用しないことが望ましい。

【0024】

【発明の効果】

本発明によれば中間層が軟質である特定の複層構造を有する粒子エマルションが得られ、その複層型重合体エマルションを用いた水性エマルション塗料は、VOCに相当する成膜助剤や凍結防止剤を使用しなくても、低温下での造膜性、凍結安定性に優れ、さらに強度及び表面不粘着性に優れた塗膜を形成でき、ゼロVOC塗料とすることが可能である。

【0025】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、本発明の範囲は、これらの実施例にのみ限定されるものではない。また、実施例中の「部」および「%」は、それぞれ、「重量部」および「重量%」を示す。

【0026】

複層型重合体エマルションの製造

実施例 1

2リットルの4つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水327部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を80℃までに上げた。別容器で、脱イオン水57部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部、ペルオキシ2硫酸アンモニウム0.4部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン78部、n-ブチルアクリレート20部、2-ヒドロキシエチルアクリレート2部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの44部を投入し、20分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を30分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した。

【0027】

次に、別容器で、脱イオン水343部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2.9部、ペルオキシ2硫酸アンモニウム2.4部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン60部、メチルメタクリレート103部、n-ブチルアクリレート419部、2-ヒドロキシエチルアクリレート12部、アクリル酸6部を加え攪拌し乳化物を作成した。作成した乳化物を2時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、脱イオン水100部を一括添加した。

【0028】

次に、別容器に、脱イオン水166部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ8.6部、ペルオキシ2硫酸アンモニウム1.2部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン30部、メチルメタクリレート192部、n-ブチルアクリレート63部、2-ヒドロキシエチルアクリレート6部、アクリル酸9部を加え攪拌し乳化物を作り、それを1時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、40℃まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液25部を反応器中に添加し、3層構造粒子からなるエマルションを得た。得られたエマルションは、固形分濃度49.9%、粘度77cps、pH7.8、粒子径316nm、MFT0℃以下であった。

【0029】

実施例 2

2リットルの4つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水327部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を80℃までに上げた。別容器で、脱イオン水34部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.3部、ペルオキシ2硫酸アンモニウム0.24部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチ

レン 47 部、*n*-ブチルアクリレート 12 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの 44 部を投入し、20 分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を 30 分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した。

【0030】

次に、別容器で、脱イオン水 343 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 2.9 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 2.4 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 60 部、メチルメタクリレート 103 部、*n*-ブチルアクリレート 419 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 12 部、アクリル酸 6 部を加え攪拌し乳化物を作成した。作成した乳化物を 2 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した後、脱イオン水 100 部を一括添加した。

10

【0031】

次に、別容器に、脱イオン水 189 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 8.8 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 1.36 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 34 部、メチルメタクリレート 218 部、*n*-ブチルアクリレート 71 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 7 部、アクリル酸 10 部を加え攪拌し乳化物を作り、それを 1 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した後、40℃まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液 27 部を反応器中に添加し、3 層構造粒子からなるエマルジョンを得た。得られたエマルジョンは、固形分濃度 50.0%、粘度 82 cps、pH 7.9、粒子径 318 nm、MFT 0℃以下であった。

20

【0032】

実施例 3

2 リットルの 4 つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水 327 部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を 80℃までに上げた。別容器で、脱イオン水 34 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.3 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 0.24 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 47 部、*n*-ブチルアクリレート 12 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの 44 部を投入し、20 分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を 30 分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した。

30

【0033】

次に、別容器で、脱イオン水 366 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 3.1 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 2.56 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 64 部、メチルメタクリレート 110 部、*n*-ブチルアクリレート 447 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 13 部、アクリル酸 6 部を加え攪拌し乳化物を作成した。作成した乳化物を 2 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した後、脱イオン水 100 部を一括添加した。

【0034】

次に、別容器に、脱イオン水 166 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 8.6 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 1.2 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 30 部、メチルメタクリレート 192 部、*n*-ブチルアクリレート 63 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 6 部、アクリル酸 9 部を加え攪拌し乳化物を作り、それを 1 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した後、40℃まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液 25 部を反応器中に添加し、3 層構造粒子からなるエマルジョンを得た。得られたエマルジョンは、固形分濃度 49.9%、粘度 78 cps、pH 7.8、粒子径 318 nm、MFT 0℃以下であった。

40

【0035】

実施例 4

2 リットルの 4 つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水 327 部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を 80℃まで

50

に上げた。別容器で、脱イオン水 57 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.5 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 0.4 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 78 部、*n*-ブチルアクリレート 20 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 2 部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの 44 部を投入し、20 分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を 30 分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した。

【0036】

次に、別容器で、脱イオン水 400 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 3.4 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 2.8 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 70 部、メチルメタクリレート 120 部、*n*-ブチルアクリレート 489 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 14 部、アクリル酸 7 部を加え攪拌し乳化物を作成した。作成した乳化物を 2 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した後、脱イオン水 100 部を一括添加した。

10

【0037】

次に、別容器に、脱イオン水 109 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 8.1 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 0.8 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 20 部、メチルメタクリレート 128 部、*n*-ブチルアクリレート 42 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 4 部、アクリル酸 6 部を加え攪拌し乳化物を作り、それを 40 分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した後、40℃まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液 22 部を反応器中に添加し、3 層構造粒子からなるエマルションを得た。得られたエマルションは、固形分濃度 49.9%、粘度 70 cP、pH 7.9、粒子径 320 nm、MFT 0℃以下であった。

20

【0038】

実施例 5

実施例 4 においてモノマー配合が表 1 のものであること以外は、実施例 4 と同様に、エマルションの製造を行なった。得られたエマルションの性状値は、表 1 中に示す通りであった。

【0039】

実施例 6～8 および比較例 5～7

実施例 1 においてモノマー配合および 20%水酸化ナトリウム水溶液の量が表 1 のものであること以外は、実施例 1 と同様に、エマルションの製造を行なった。得られたエマルションの性状値は、表 1 中に示す通りであった。

30

【0040】

実施例 9

実施例 1 においてモノマー配合および 20%水酸化ナトリウム水溶液の量が表 1 のものであること以外は、実施例 1 と同様にエマルションの製造を行なった。その後に、乳化剤水溶液「50%Newcol 95 FJ」（日本乳化剤（株）製、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル）を添加し混合攪拌した。最終的に得られたエマルションの性状値は、表 1 中に示す通りであった。

【0041】

比較例 1

2 リットルの 4 つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水 327 部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を 80℃までに上げた。別容器で、脱イオン水 400 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 3.4 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 2.8 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 70 部、メチルメタクリレート 120 部、*n*-ブチルアクリレート 489 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 14 部、アクリル酸 7 部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの 44 部を投入し、20 分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を 2 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間攪拌した後、脱イオン水 100 部を一括添加した。

40

50

【0042】

次に、別容器に、脱イオン水166部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ8.6部、ペルオキシ2硫酸アンモニウム1.2部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン30部、メチルメタクリレート192部、n-ブチルアクリレート63部、2-ヒドロキシエチルアクリレート6部、アクリル酸9部を加え攪拌し乳化物を作り、それを1時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、40℃まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液25部を反応器中に添加し、2層構造粒子からなるエマルションを得た。得られたエマルションは、固形分濃度49.9%、粘度77cps、pH7.7、粒子径325nm、MFT0℃以下であった。

【0043】

比較例2

比較例1の反応装置に、脱イオン水327部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を80℃までに上げた。別容器で、脱イオン水343部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2.9部、ペルオキシ2硫酸アンモニウム2.4部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン60部、メチルメタクリレート103部、n-ブチルアクリレート419部、2-ヒドロキシエチルアクリレート12部、アクリル酸6部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの44部を投入し、20分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を2時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、脱イオン水100部を一括添加した。

【0044】

次に、別容器に、脱イオン水223部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ9.1部、ペルオキシ2硫酸アンモニウム1.6部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン40部、メチルメタクリレート256部、n-ブチルアクリレート84部、2-ヒドロキシエチルアクリレート8部、アクリル酸12部を加え攪拌し乳化物を作り、それを1時間20分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、40℃まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液29部を反応器中に添加し、2層構造粒子からなるエマルションを得た。得られたエマルションは、固形分濃度50.0%、粘度88cps、pH7.8、粒子径320nm、MFT4℃であった。

【0045】

比較例3

2リットルの4つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水327部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を80℃までに上げた。別容器で、脱イオン水229部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.94部、ペルオキシ2硫酸アンモニウム1.6部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン312部、n-ブチルアクリレート80部、2-ヒドロキシエチルアクリレート8部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの44部を投入し、20分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を1時間20分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、脱イオン水100部を一括添加した。

【0046】

次に、別容器に、脱イオン水337部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ10.06部、ペルオキシ2硫酸アンモニウム2.4部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン60部、メチルメタクリレート91部、n-ブチルアクリレート419部、2-ヒドロキシエチルアクリレート12部、アクリル酸18部を加え攪拌し乳化物を作り、それを2時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、40℃まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液30部を反応器中に添加し、2層構造粒子からなるエマルションを得た。得られたエマルションは、固形分濃度50.0%、粘度108cps、pH7.8、粒子径324nm、MFT2℃であった。

【0047】

比較例 4

2 リットルの 4 つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水 3 2 7 部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を 8 0 °C までに上げた。別容器で、脱イオン水 2 8 6 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 2 . 4 3 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 2 . 0 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 3 9 0 部、n-ブチルアクリレート 1 0 0 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 0 部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの 4 4 部を投入し、2 0 分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を 1 時間 3 0 分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、8 0 °C で 1 時間攪拌した後、脱イオン水 1 0 0 部を一括添加した。

10

【0 0 4 8】

次に、別容器に、脱イオン水 2 8 0 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 9 . 5 7 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 2 . 0 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 5 0 部、メチルメタクリレート 7 6 部、n-ブチルアクリレート 3 4 9 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 0 部、アクリル酸 1 5 部を加え攪拌し乳化物を作り、それを 1 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、8 0 °C で 1 時間攪拌した後、4 0 °C まで冷却し、2 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 2 5 部を反応器中に添加し、2 層構造粒子からなるエマルションを得た。得られたエマルションは、固形分濃度 4 9 . 8 %、粘度 7 4 c p s、p H 7 . 9、粒子径 3 2 4 n m、M F T 4 8 °C 以下であった。

【0 0 4 9】

20

比較例 8

2 リットルの 4 つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水 3 2 7 部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を 8 0 °C までに上げた。別容器で、脱イオン水 2 0 0 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1 . 7 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 1 . 4 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 2 7 3 部、n-ブチルアクリレート 7 0 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 7 部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの 4 4 部を投入し、2 0 分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を 1 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、8 0 °C で 1 時間攪拌した。

【0 0 5 0】

30

次に、別容器で、脱イオン水 2 0 0 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1 . 7 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 1 . 4 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 3 5 部、メチルメタクリレート 6 0 部、n-ブチルアクリレート 2 4 4 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 7 部、アクリル酸 4 部を加え攪拌し乳化物を作成した。作成した乳化物を 2 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、8 0 °C で 1 時間攪拌した後、脱イオン水 1 0 0 部を一括添加した。

【0 0 5 1】

次に、別容器に、脱イオン水 1 6 6 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 8 . 6 部、ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム 1 . 2 部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン 3 0 部、メチルメタクリレート 1 9 2 部、n-ブチルアクリレート 6 3 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 6 部、アクリル酸 9 部を加え攪拌し乳化物を作り、それを 1 時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、8 0 °C で 1 時間攪拌した後、4 0 °C まで冷却し、2 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 2 2 部を反応器中に添加し、3 層構造粒子からなるエマルションを得た。得られたエマルションは、固形分濃度 4 9 . 8 %、粘度 7 1 c p s、p H 7 . 9、粒子径 3 1 6 n m、M F T 5 0 °C 以上であった。

40

【0 0 5 2】

比較例 9

2 リットルの 4 つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水 3 2 7 部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を 8 0 °C までに上げた。別容器で、脱イオン水 5 7 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0 . 5 部、

50

ペルオキシ2 硫酸アンモニウム0.4部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン7.8部、n-ブチルアクリレート2.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート2部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの4.4部を投入し、20分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を30分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した。

【0053】

次に、別容器で、脱イオン水49.2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ4.2部、ペルオキシ2 硫酸アンモニウム3.4部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン8.6部、メチルメタクリレート14.8部、n-ブチルアクリレート60.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート1.7部、アクリル酸9部を加え攪拌し乳化物を作成した。作成した乳化物を3時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、脱イオン水100部を一括添加した。

10

【0054】

次に、別容器に、脱イオン水1.7部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ7.3部、ペルオキシ2 硫酸アンモニウム0.2部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン4.0部、メチルメタクリレート25.6部、n-ブチルアクリレート8.4部、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.8部、アクリル酸1.2部を加え攪拌し乳化物を作り、それを10分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、40℃まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液1.6部を反応器中に添加し、3層構造粒子からなるエマルジョンを得た。得られたエマルジョンは、固形分濃度49.9%、粘度65cps、pH8.0、粒子径319nm、MFT0℃以下であった。

20

【0055】

比較例10

2リットルの4つ口フラスコにコンデンサー、温度計、滴下ロートを取り付け、脱イオン水32.7部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後、攪拌しつつ内部温度を80℃までに上げた。別容器で、脱イオン水5.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2.4部、ペルオキシ2 硫酸アンモニウム0.4部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン7.8部、n-ブチルアクリレート2.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート2部を加え攪拌し乳化物を作成した。反応器中の脱イオン水を攪拌し、その中へ、作成した乳化物のうちの4.4部を投入し、20分間攪拌を続けた。その後、残りの乳化物を30分を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した。

30

【0056】

次に、別容器で、脱イオン水35.0部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ14.8部、ペルオキシ2 硫酸アンモニウム2.4部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン6.0部、メチルメタクリレート10.3部、n-ブチルアクリレート41.9部、2-ヒドロキシエチルアクリレート1.2部、アクリル酸6部を加え攪拌し乳化物を作成した。作成した乳化物を2時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、脱イオン水100部を一括添加した。

【0057】

次に、別容器に、脱イオン水16.6部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2.8部、ペルオキシ2 硫酸アンモニウム1.2部を添加し、よく攪拌し泡立て、その中に、スチレン3.0部、メチルメタクリレート19.2部、n-ブチルアクリレート6.3部、2-ヒドロキシエチルアクリレート6部、アクリル酸9部を加え攪拌し乳化物を作り、それを1時間を要して反応器中へ連続滴下した。滴下終了後、80℃で1時間攪拌した後、40℃まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液2.7部を反応器中に添加し、3層構造粒子からなるエマルジョンを得た。得られたエマルジョンは、固形分濃度50.0%、粘度160cps、pH7.9、粒子径188nm、MFT0℃以下であった。

40

【0058】

以上の実施例および比較例において、エマルジョン中の残存モノマー量は、いずれも、0.1%以下であった。尚、表1及び表2中の(注1)及び(注2)は、下記の通りであり

50

、エマルションの粘度及び粒子径は下記の通り測定した。

(注1)「アントックスMS-2N」：日本乳化剤(株)製、メタクリロイルオキシスルホン酸ナトリウム

(注2)「MA-150MF」：日本乳化剤(株)製、ポリエチレングリコールメタクリレート

【0059】

エマルションの性状値の測定

(※1) 粘度：B型粘度計(60rpm, 20℃)で測定した。

(※2) 粒子径：(株)日科機製のCOUTER N4型サブミクロン粒子分析装置を用いて測定し、MEANの数値を示した。

【0060】

【表1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1段目 モノマー配合	スチレン	78	47	47	78	78	78	78	78	78
	メチルメタクリレート									
	n-ブチルアクリレート	20	12	12	20	20	20	20	20	20
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2	1	1	2	2	2	2	2	2
	アクリル酸									
2段目 モノマー配合	スチレン	60	60	64	70	70	60	60	60	60
	メチルメタクリレート	103	103	110	120	120	103	103	103	103
	n-ブチルアクリレート	419	419	447	489	488	419	419	419	419
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	12	12	13	14	14	12	12	12	12
	アクリル酸	6	6	6	7	7	6	6	6	6
3段目 モノマー配合	1,6-ヘキサジオールジアクリレート					1				
	スチレン	30	34	30	20	20	30	30	30	30
	メチルメタクリレート	192	218	192	128	128	196	192	192	198
	n-ブチルアクリレート	63	71	63	42	42	63	63	63	63
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	6	7	6	4	4	6	6	6	6
	アクリル酸	9	10	9	6	6	3	3	3	3
	アントックスMS-2N(注1)						2			
	アクリルアミド							6		
	MA-150MF(注2)								6	
20%水酸化ナトリウム水溶液		25	21	25	22	22	15	15	15	15
後添加乳化剤		50%Newcol 95FJ								
										60
モノマー配合 から計算される 特性値	最内層のT _g (℃)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	中間層のT _g (℃)	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25
	最外層のT _g (℃)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	最外層の酸価(mgKOH/g)	23.4	22.9	23.4	23.4	23.4	7.8	7.8	7.8	7.8
	最内層/中間層/最外層の重量比	10/60/30	6/60/34	6/64/30	10/10/20	10/10/20	10/60/30	10/60/30	10/60/30	10/60/30
性状値	加熱残分(%)	49.9	50.0	49.9	49.9	49.9	49.9	49.8	49.8	49.9
	粘度(cP)	77	82	78	70	69	79	80	73	74
	pH	7.8	7.9	7.8	7.9	8.0	7.9	7.9	7.9	7.9
	粒子径(μm)	316	318	318	320	317	316	316	317	316

【0061】

【表2】

10

20

30

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 段目 モノマー配合	スチレン	70	60	312	390	58	78	78	273	78	78
	メチルメタクリレート	120	103								
	n-ブチルアクリレート	489	419	80	100	40	20	20	70	20	20
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	14	12	8	10	2	2	2	7	2	2
	アクリル酸	7	6								
2 段目 モノマー配合	スチレン	30	40	60	50	60	60	60	35	86	60
	メチルメタクリレート	192	256	91	76	103	239	103	60	148	103
	n-ブチルアクリレート	63	84	419	349	419	283	419	244	600	419
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	6	8	12	10	12	12	12	7	17	12
	アクリル酸	9	12	18	15	6	6	6	4	9	6
	1,6-ヘキサジオールシタクリレート										
3 段目 モノマー配合	スチレン					30	30	30	30	4.0	30
	メチルメタクリレート					192	192	133	192	25.6	192
	n-ブチルアクリレート					63	63	122	63	8.4	63
	2-ヒドロキシエチルアクリレート					6	6	6	6	0.8	6
	アクリル酸					9	9	9	9	1.2	9
	アトックスMS-2N(注1)										
	アクリルアミド ²										
20%水酸化ナトリウム水溶液		25	29	30	25	25	25	25	22	16	27
後添乳化剤		50%Newcol 95FJ									
モノマー配合 から計算され る特徴値	最内層のT _g (°C)	-25	-25	50	50	15	50	50	50	50	50
	中間層のT _g (°C)					-25	5	-25	25	25	-25
	最外層のT _g (°C)	50	50	-25	-25	50	50	15	50	50	50
	最外層の酸価(mgKOH/g)	23.4	23.4	23.4	23.4	23.4	23.4	23.4	23.4	23.4	23.4
	最内層/中間層/最外層の重量比	70/ /30	60/ /40	40/ /60	30/ /70	10/80/30	10/90/30	10/80/30	35/35/30	10/85/4	10/90/30
性状値	加熱残分(%)	49.9	50.0	50.0	49.8	49.8	49.8	49.9	49.8	49.9	50.0
	粘度(cP)	77	88	108	74	73	82	75	71	65	160
	pH	7.7	7.8	7.8	7.9	7.8	7.7	7.8	7.9	8.0	7.9
	粒子径(μm)	325	320	324	324	316	314	320	316	319	188

【0062】

性能試験および凍結融解安定性試験

上記の通り製造したエマルションについて、最低造膜温度、塗面不粘着性、弾性率、引張り強さおよび凍結融解安定性を、下記の通り試験した。試験結果は表3の通りであった。

【0063】

(※3) 最低成膜温度(MFT)：日本理学工業(株)製の最低成膜温度測定機を使用して測定した。

【0064】

(※4) 塗面不粘着性：5m i l ドクターブレードを用いて、エマルション試料をガラス板上に塗布し、20℃で7日間乾燥後、塗面を指でおさえて評価した。評価基準は次の通りである。

◎：粘着感がない

○：やや粘着感がある

×：強い粘着感がある

【0065】

(※5) 弾性率、引張り強さ：5m i l ドクターブレードを用いて、エマルション試料を脱脂したブリキ板上に塗布し、20℃で7日間乾燥後、水銀を用いて塗膜を剥利した。剥離塗膜について、(株)島津製作所製のE Z T e s tによって測定した。

【0066】

(※6) 凍結融解安定性：蓋付きの100m l ポリエチレン製広口びんにエマルション試料50gを入れ、次のサイクルで試験を行なった。

(−10℃×16時間 ~ 25℃×5時間)×3サイクル

【0067】

試験後の試料の状態を次の評価基準に従って評価した。

◎：試験前と比べて、殆ど変化がない

○：試験前と比べて、わずかに粘度増加がある

△：少量の凝集物の生成がある

10

20

30

40

50

×：相当量の凝集物の生成がある。

【0068】

【表3】

	実施例										比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
WFT(℃)(低温溶解性)	0≦	0≦	0≦	0≦	0≦	0≦	0≦	C≦	0≦	C≦	4	2	48	0≦	50≦	0≦	50≦	0≦	0≦	
表面不粘着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	△	—	○	—	×	—	×	◎	
弾性率(kgf/cm)	184	175	108	173	192	188	183	185	180	20	08	131	—	21	—	154	—	158	188	
引張り強度(kgf/cm)	13	14	12	12	16	4	13	13	12	8	9	9	—	8	—	12	—	10	8	
凍結融解安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	◎	◎	◎	◎	◎	×	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 9 D 157/00 (2006.01) C O 9 D 157/00
C O 9 D 157/06 (2006.01) C O 9 D 157/06

(56)参考文献 特開平10-072543 (JP, A)
特開平08-048704 (JP, A)
特開平05-222140 (JP, A)
特開昭59-136362 (JP, A)
特開昭60-090209 (JP, A)
特開平10-182761 (JP, A)
特開平04-211411 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00-2/60
C08F 251/00-287/00